



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CICLOFANOS E COMPLEXOS DE CICLOFANOS COM  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  COMO  
POTENCIAIS RECONHECEDORES DE ÂNIONS**

**ALECHANIA MISTURINI**

Florianópolis  
Dezembro/2016

**Alechania Misturini**

**CICLOFANOS E COMPLEXOS DE CICLOFANOS COM  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  COMO  
POTENCIAIS RECONHECEDORES DE ÂNIONS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial da disciplina de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. GIOVANNI FINOTO CARAMORI**

Florianópolis  
Dezembro/2016



**Alechania Misturini**

**CICLOFANOS E COMPLEXOS DE CICLOFANOS COM  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  COMO  
POTENCIAIS RECONHECEDORES DE ÂNIONS**

---

Prof. Dr. Luciano Vitali

Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Orientador

---

Prof. Dr. Robson da Silva Oliboni

---

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição

Florianópolis

Dezembro/2016

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, meu maior agradecimento é direcionado aos meus pais, Maria de Fátima Morelli Misturini e Ivo Misturini (*in memoriam*), por todo o suporte, auxílio e compreensão ao longo de minha vida e jornada acadêmica.

Agradeço imensamente a orientação provida pelo professor Giovanni Finoto Caramori, sua disponibilidade, paciência e atenção. Aos colegas do laboratório por todo o suporte desde o início do meu interesse pela química teórica, ao Leone, Alfredo e Patrícia pelo auxílio desde os primeiros *inputs* e *jobs* que não convergiam... Ao Alexandre e Felipe, pela ajuda com os cálculos durante o desenvolvimento do presente trabalho. Aos demais colegas Glaucio, Karla, Ana Maria, Rodrigo, Daniel e David por toda parceria, convivência descontraída, conversas e troca de conhecimentos.

Sou grata aos colegas que enfrentaram comigo os desafios que a graduação em química nos proporciona, em especial para minha colega e grande amiga Mayan, por toda amizade, parceria e suporte emocional nos momentos mais difíceis que passei ao longo desta jornada. Também ao Caio Vanoni, colega e amigo que me abrigou em sua casa quando precisei, agradeço pelas conversas, estudos e descontração.

À todos os professores do Departamento de Química da UFSC, que foram agentes ativos para a minha apropriação dos conhecimentos incríveis que a química detém. Foi imensamente motivador aprender com profissionais de tamanha capacitação e dedicação ao ensino e pesquisa.

Para concretização deste trabalho devo agradecer aos recursos computacionais do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e da Universidade de Franca (UNIFRAN). Às agências de fomento, minha mãe, CAPES e CNPq, pelo apoio durante a graduação.

A todos acima mencionados, minha mais sincera gratidão!

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	5
2	REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	7
2.1	Ciclofanos . . . . .	7
2.2	Interações Ânion- $\pi$ . . . . .	10
3	OBJETIVOS . . . . .	12
3.1	Objetivo Geral . . . . .	12
3.2	Objetivos Específicos . . . . .	12
4	METODOLOGIA . . . . .	13
4.1	Métodos Computacionais . . . . .	13
4.2	Análise de Decomposição de Energia . . . . .	13
4.3	Análise de Orbitais Naturais de Ligação . . . . .	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	17
5.1	Geometria dos Ciclofanos Propostos . . . . .	17
5.1.1	Parâmetros Geométricos dos Ligantes . . . . .	17
5.1.2	Parâmetros Geométricos dos Complexos . . . . .	23
5.2	Interações entre Ciclofanos Propostos e Ânions . . . . .	27
5.2.1	Ligações de Hidrogênio . . . . .	27
5.2.2	Interações $\sigma$ . . . . .	34
5.2.3	Cooperação entre Interações $\sigma$ e Ligações de Hidrogênio . . . . .	39
6	CONCLUSÃO . . . . .	42
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	44
8	APÊNDICE . . . . .	I

## RESUMO

O trabalho investigou teoricamente a natureza das interações envolvidas nos processos de reconhecimento de ânions por ciclofanos que possuem um sistema- $\pi$  inorgânico. Os resultados mostram formação de interações do tipo complexo  $\sigma$  e/ou ligação de hidrogênio. As áreas dos mapas de potencial eletrostático nas quais os ânions estabelecem interações coincidem com as áreas onde o potencial eletrostático é mais positivo, que correspondem às áreas de menor densidade eletrônica. As energias de interação dependem tanto da carga e natureza do ânion quanto dos ciclofanos, variam de -0,43 a -399,20 kcal mol<sup>-1</sup>, e sofrem efeito tanto da complexação quanto do aumento da carga do ânion. As interações observadas têm predomínio do caráter orbital, exceto para os compostos **1c**, **4,4c** e **5c**, que formam ligações de hidrogênio.

Os ciclofanos **1**, **4**, **5** e seus respectivos complexos realizam apenas ligações de hidrogênio (exceto **1**-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), com valores de  $\Delta E^{int}$  de até -51 e -74 kcal mol<sup>-1</sup>, para ligantes e complexos, respectivamente. As interações do tipo  $\sigma$  evidenciadas tiveram de uma a três ocorrências, sendo estas as interações que conferem as maiores estabilizações. Os ânions nitrato, sulfato e fosfato permitem a formação de interações do tipo  $\sigma$  e ligações de hidrogênio simultaneamente, sendo observados para os ciclofanos **2** e **2c** com nitrato, **6c** com sulfato e **2**, **6** e **10** com fosfato, com energias de interação de até -237,8 kcal mol<sup>-1</sup>.

As interações do tipo  $\sigma$  envolvem pares isolados do ânion e orbitais semipreenchidos ou antiligantes do ciclofano. Já as ligações de hidrogênio envolvem doações de pares isolados do ânion para principalmente orbitais  $\sigma^*$  de ligações C-H do ciclofano.

Da análise de cargas de Hirschfeld observa-se a transferência de carga do ânion para o ciclofano, que aumenta com o aumento da carga do ânion, apesar das variações devido a natureza do ciclofano envolvido, chegando a doações de até -1,1 *e* de carga do ânion ao ciclofano.

*Palavras-chave:* Interações não-covalentes, ciclofanos, EDA-NOCV, DFT

# 1 Introdução

Um desafio há muito enfrentado por cientistas é o de reproduzir artificialmente sistemas com alto grau de complexidade, como os observados em organismos vivos.<sup>1</sup> Químicos que visam mimetizar tais estruturas biológicas promovem o desenvolvimento de um dos campos mais multidisciplinar de pesquisa: a química supramolecular.<sup>2</sup> Esta encontra-se em grande ascensão, buscando compreender os mecanismos que regem processos químicos e biológicos como de reconhecimento molecular, processos enzimáticos e sistemas auto-montados.<sup>3</sup>

Em processos químicos e biológicos, a associação de agregados moleculares deve-se à combinação de inúmeras interações fracas e reversíveis, as interações não-covalentes.<sup>1,2,4,5</sup> Uma ampla compreensão de naturezas, magnitudes e propriedades características de interações como ligações de hidrogênio e de halogênio, interações cátion- $\pi$ , ( $\pi, \pi$ )-stacking, CH- $\pi$ , dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, se faz necessária para projetar e desenvolver sistemas artificiais ou biomiméticos altamente seletivos e específicos.<sup>4,6</sup>

Interações fracas que envolvam sistemas- $\pi$  são alvo de investigação também por áreas como a ciência de materiais, catálise, engenharia de cristais, biologia e medicina,<sup>7</sup> uma vez que são extremamente importantes em sistemas como os complexos enzima-substrato, a dupla hélice do DNA, enovelamento de proteínas e agregados supramoleculares com hospedeiros artificiais.<sup>6</sup>

Já a química supramolecular de ânions é pouco desenvolvida em comparação a de cátions.<sup>8</sup> O desenvolvimento de compostos capazes de reconhecer ânions tem recebido importante destaque devido ao papel crucial destes em processos químicos, biológicos<sup>6,9-12</sup> e ambientais, uma vez que ânions como fosfato e nitrato estão envolvidos no processo de eutrofização.<sup>13,14</sup> Uma interação que envolve ânions e sistemas- $\pi$  é a interação ânion- $\pi$ , que por aparentar caráter contra-intuitivo, à primeira vista, foi menos estudada que sua correspondente catiônica (a interação cátion- $\pi$ ). No entanto, a importância destas interações foi reconhecida tanto pelo pioneirismo de estudos teóricos quanto por inúmeras evidências experimentais de sua existência.<sup>5,15,16</sup>

Assim, no presente trabalho serão estudadas, através de métodos da química computacional, a natureza e a magnitude das interações envolvidas nos processos de reconhecimento de ânions pelos ciclofanos propostos (**N**). O ciclofano de referência (**1**) possui dois anéis benzênicos unidos por meio de três pontes etilênicas alternadas. Nos sistemas propostos um dos anéis aromáticos de **1** dará lugar a um anel inorgânico. Outra modificação estrutural envolverá a complexação do anel benzênico remanescente com  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (**Nc**).

O esquema geral correspondente às modificações no anel superior do ciclofano **1** estão representadas na figura 1. O primeiro tipo de modificação envolve uma série de anéis inorgânicos que possuem C como átomo cabeça de ponte ( $\alpha$ ), por exemplo a 1,3,5-triazina (**2**), 1,3,5-trifosfinina (**3**), 1,3,5-trioxano (**4**) e 1,3,5-tritiano (**5**).

Uma segunda série de modificações apresenta como átomo cabeça de ponte o B, por exemplo a borazina (**6**), 1,3,5,2,4,6-trifosfatriborinano (**8**), boroxina (**10**) e borotiina (**11**),

exceto **7** e **9**. Em tais casos, estes são isômeros de **6** e **8**, respectivamente, permitindo investigações sobre a estrutura eletrônica e comunicações entre os anéis do ciclofano através das pontes e pelo espaço, bem como sua influência para as interações estabelecidas com ânions.

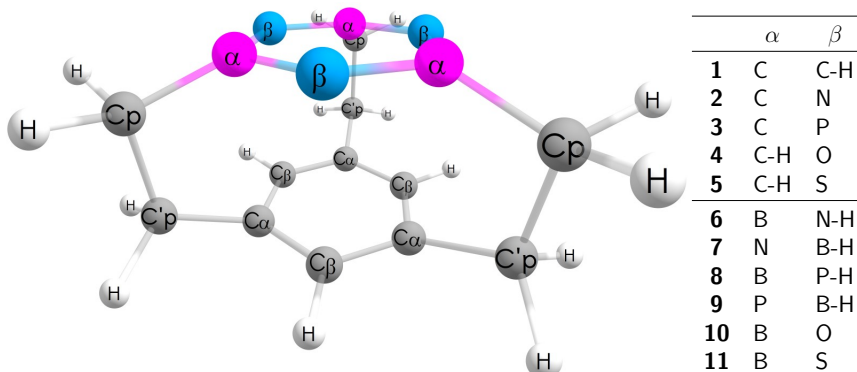


Figura 1: Representação esquemática para os  $[2_3](1,3,5)$ ciclofanos propostos **1–11**

Todas as modificações propostas para **1** visam alterações na estrutura eletrônica dos sistemas estudados, o que é possível devido à versatilidade estrutural desta classe de compostos e seus efeitos eletrônicos transanulares através das pontes e pelo espaço.<sup>17</sup> Serão investigadas as implicações de diferentes sistema- $\pi$  inorgânicos e o efeito da complexação sobre as interações estabelecidas com os ânions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{3-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  (**X**) (Figura 2).

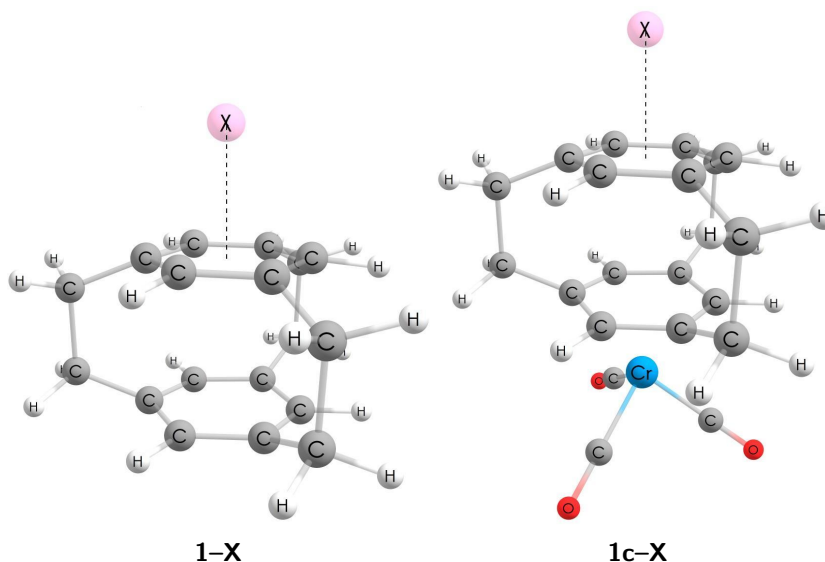


Figura 2: Representação esquemática dos sistemas ciclofano-ânion (**N-X**) e complexo-ânion (**Nc-X**), utilizados para o estudo do reconhecimento de ânions, em que **N=1–11** e **X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup>**.

## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Ciclofanos

Inicialmente, os ciclofanos denotavam uma classe composta por anéis aromáticos conectados entre si através de pontes carbônicas.<sup>1</sup> A mais recente recomendação da IUPAC os define como compostos que apresentam um anel maior formado por um ou mais sistemas de anéis mancunídeos, isto é, anéis com máximo número de duplas ligações não cumulativas (como benzeno, indeno ou indol), mantidos por pontes de cadeias saturadas ou insaturadas.<sup>18</sup>

Os ciclofanos exibem estruturas altamente versáteis (Figura 3), podendo variar o número de anéis aromáticos presentes, de pontes que os interligam, bem como o número de carbonos em tais pontes. Tanto anéis quanto pontes podem ser funcionalizadas, a fim de se modular propriedades eletrônicas dos compostos.

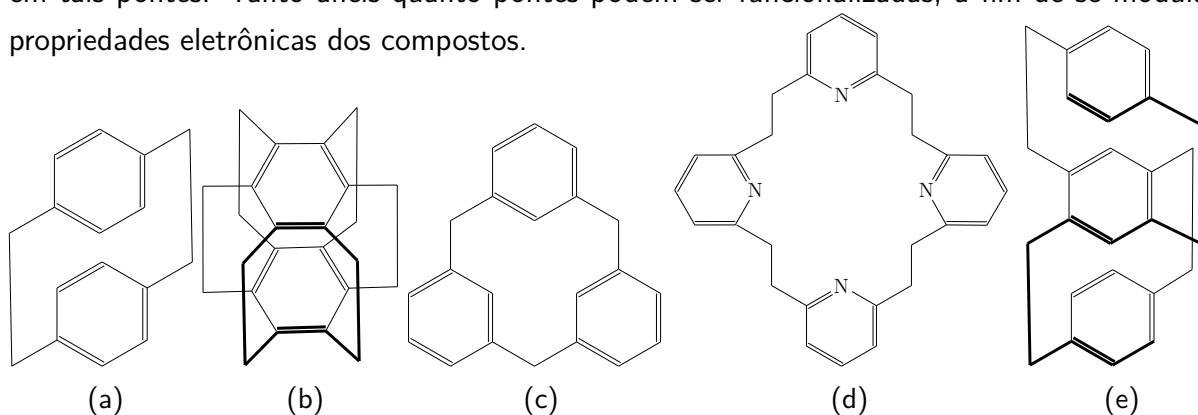


Figura 3: Exemplos de ciclofanos: (a) [2.2]paraciclofano, (b) superfano, (c) [1.1.1]metaciclofano, (d) [2.2.2.2](2,6)piridinofano, (e) [2.2]paraciclofano de camada tripla.

Em 1899 foi relatada a síntese do primeiro ciclofano, o [2.2]metaciclofano, por Pellegrin.<sup>19</sup> Após 50 anos, a síntese do [2.2]paraciclofano (Figura 3a) por Brown e Farthing,<sup>20</sup> e a investigação sistemática deste por Cramer e colaboradores a partir de 1951 foram marcos para a ascensão da classe, devido às propriedades físicas e químicas únicas destas estruturas.<sup>1,17,21</sup>

Considerando-se que, por exemplo, o adamantano e cubano (figuras 4a e b) são moléculas alifáticas, e benzeno e outros sistemas aromáticos condensados são altamente insaturados como o fenantreno (figuras 4c e d), os ciclofanos são aromáticos e alifáticos. Porém, tensões anulares observadas na porção aromática dos ciclofanos torna-os propícios tanto à reações típicas da química de compostos aromáticos quanto para preparação de intermediários reativos derivados de anéis aromáticos como cátions e ânions radicais.<sup>21</sup>

A nomenclatura usual proposta por Vögtle e Neumann em 1970 é amplamente utilizada para nomear os compostos desta classe.<sup>22,23</sup> Em ciclofanos com pelo menos duas pontes carbônicas, tais autores sugerem que primeiro seja indicado o tamanho da ponte (número de carbonos que estas possuem, **m**) e a quantidade delas (**n**) entre colchetes. Em seguida, entre parênteses, os seus pontos de ancoragem (também chamados de átomos cabeça de ponte). Atualmente denota-se o número de pontes em subscrito, [**m<sub>n</sub>**], entretanto, originalmente **m**

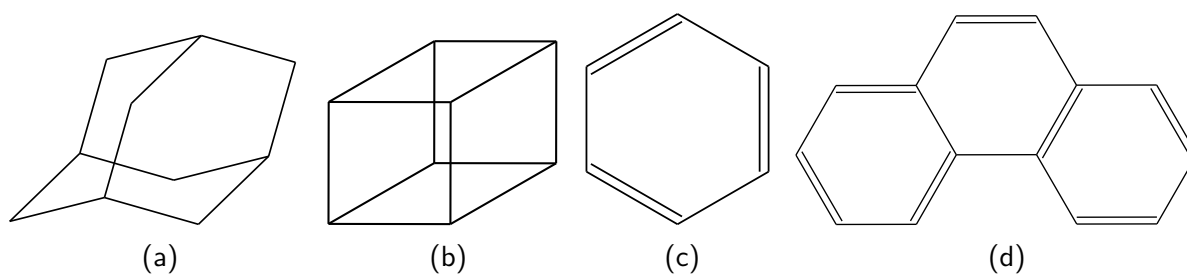


Figura 4: (a) adamantano, (b) cubano, (c) benzeno e (d) fenantreno.

era repetido  $n$  vezes e separado por pontos.<sup>23</sup>

Assim, o ciclofano a ser empregado no presente projeto (estrutura **1** da Figura 1), de nome IUPAC tetraciclo[6.6.2.1<sup>3,13</sup>.1<sup>6,10</sup>]octadeca-1,3(17),6(18),7,9,13-hexaeno, tem nome usual [2<sub>3</sub>](1,3,5)ciclofano, também encontrado em alguns trabalhos como [2.2.2](1,3,5)ciclofano.

O composto **1** teve sua síntese descrita por Boekelheide e Hollins em 1970.<sup>24</sup> Diferentemente de inúmeros ciclofanos com múltiplas pontes carbônicas, sintetizados a partir do [2.2]paraciclofano, a síntese de Boekelheide e Hollins envolveu a preparação do precursor [2<sub>3</sub>](1,3,5)ciclofano-1,9,17-trieno — que difere de **1** por apresentar pontes acetilênicas — a partir do 1,3,5-tris(bromometil)benzeno por meio de rearranjos de Stevens seguidos de eliminações de Hofmann. Tal precursor sofreu hidrogenação catalítica nas insaturações das pontes, formando **1**.<sup>25</sup>

Os [2 <sub>$n$</sub> ]ciclofanos como **1** são reconhecidos por sua elevada tensão interanular. Entre os principais fatores que a justificam estão a proximidade que os sistemas  $\pi$  dos anéis aromáticos são mantidos devido às pontes etilênicas, levando a uma significativa interação  $\pi$ – $\pi$  transanular e à interação repulsiva provocada pela conformação eclipsada dos hidrogênios das pontes. As propriedades físicas e químicas características destes compostos são advindas da tentativa de se atenuar esta tensão.<sup>26</sup>

Tais estruturas foram alvo de vários estudos, uma vez que possibilitam uma maior compreensão quanto à relação entre aromaticidade e tensão. Também podem ser usadas como modelos para o estudo das interações  $\pi$ – $\pi$  transanulares (pelas pontes e pelo espaço) e efeitos dos substituintes nestas interações.<sup>27,28</sup>

Há publicações com estruturas de raios-X<sup>23,29</sup> e estudos conformacionais em solução envolvendo diversos ciclofanos.<sup>30</sup> Para demonstrar as blindagens de prótons transanulares e efeitos transanulares dos substituintes, os compostos desta classe de foram investigadas por espectroscopia fotoeletrônica, de UV e por RMN.<sup>21,26,31,32</sup> Já estudos computacionais com elevado nível de teoria analisaram geometrias, conformações, interações, efeitos de substituintes e aromaticidade destes compostos.<sup>17,26–28,33</sup>

A elevada tensão nas geometrias de [2 <sub>$n$</sub> ]ciclofanos pode ser constatada na estrutura **1** (Figura 5). Analisando-se os parâmetros geométricos expostos na figura 5(b) (obtidos da estrutura cristalográfica),<sup>26,34</sup> observa-se que estes indicam ligações C <sub>$p$</sub> –C' <sub>$p$</sub>  alongadas (1,60 Å) quando comparadas às ligações C–C de carbonos sp<sup>3</sup> (1,54 Å).<sup>35</sup>



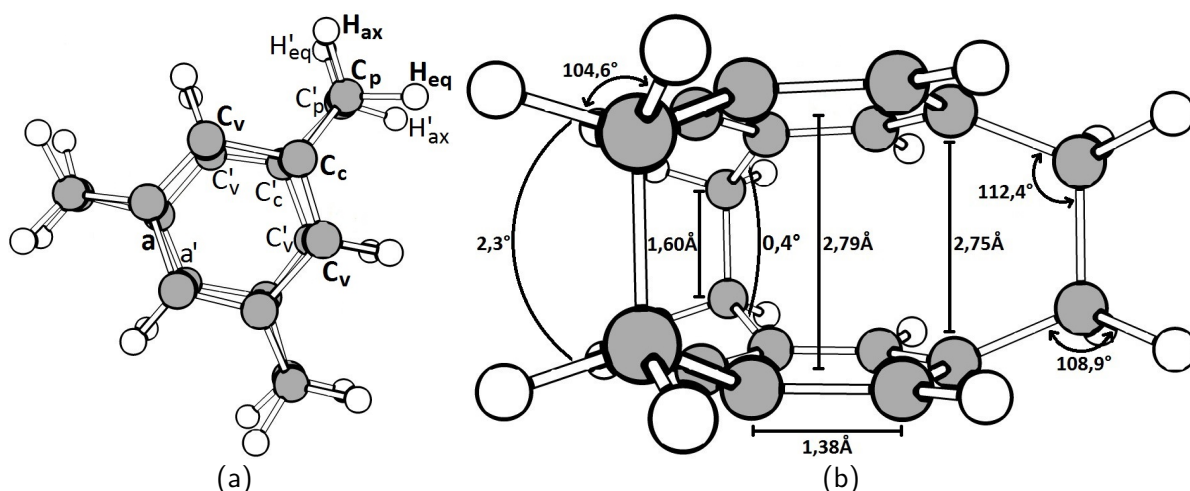


Figura 5: Estrutura do  $[2_3](1,3,5)$ ciclofano: (a) vista superior, onde a e a' são os anéis aromáticos,  $C_v$  e  $C'_v$  são os carbonos vizinhos aos carbonos cabeça de ponte  $C_c$  e  $C'_c$ ,  $C_p$  e  $C'_p$  são os carbonos das pontes,  $H_{ax}$  e  $H'_{ax}$  os hidrogênios axiais e  $H_{eq}$  e  $H'_{eq}$  os hidrogênios equatoriais. (b) vista lateral e parâmetros geométricos experimentais.<sup>26</sup>

As pontes tensionam os átomos que são cabeça de ponte ( $C_c$ ) em direção ao interior do ciclofano, forçando os anéis aromáticos (a e a') a deformarem-se levemente.<sup>26,34</sup> Isto pode ser observado pela diferença entre as distâncias a-a' (2,79 Å, entre os centroides de cada anel) e  $C_c$ - $C'_c$  (2,75 Å).

Os hidrogênios das pontes adquirem conformação levemente estrelada devido a uma torção dos anéis aromáticos em sentidos opostos, diminuindo-se a tensão estrutural. Isto pode ser constatado pelos ângulos torcionais diferentes de zero entre  $H_{ax}C_pC'_pH'_{eq}$  ( $2,3^\circ$ ) e  $C_cC_pC'_pC'_c$  ( $0,4^\circ$ ) (Figura 5). A torção calculada dos anéis desta estrutura é de apenas  $1^\circ$ , a menor entre os  $[2_n]$ ciclofanos ( $2 \leq n \leq 6$ ) estudados por Henseler *et al.*<sup>26</sup>

Uma característica importante dos  $[2_n]$ ciclofanos é a comunicação existente entre a estrutura eletrônica dos anéis aromáticos. Esta pode ocorrer tanto por interações transanulares através das pontes quanto pelo espaço.<sup>17</sup> Devido à interação  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis, os ciclofanos apresentam forte caráter  $\pi$ -doador, atuando como ligantes- $\pi$  para metais de transição.<sup>17</sup>

Através da coordenação, a estrutura eletrônica dos ciclofanos é fortemente modificada. É sabido que a repulsão entre as nuvens  $\pi$  dos anéis aromáticos é minimizada pela complexação, promovendo uma redução nos ângulos de diedro apresentados pelas pontes carbônicas.<sup>28,36</sup> A densidade  $\pi$  é empurrada para a face externa do anel que interage com o metal, fortalecendo a ligação estabelecida entre eles.<sup>28,36</sup>

Vários compostos desta classe participam de sistemas supramoleculares.<sup>4</sup> Os ciclofanos possuem inúmeras aplicações, como na síntese assimétrica e na preparação de polímeros condutores em que os monômeros são ciclofanos alternados por metais.<sup>27</sup> Estão envolvidos no desenvolvimento de rotores moleculares,<sup>33</sup> precursores de materiais ópticos não lineares<sup>28</sup> e optoeletrônicos.<sup>37</sup> Em catálise, ciclofanos são usados como modelos enzimáticos por serem seletivos a determinados substratos.<sup>17</sup> Eles podem também atuar como catalisadores quirais.<sup>37</sup>

Além disso, também são empregados no preparo de polímeros por deposição química em fase vapor para compor camadas biomiméticas com grupos como proteínas, antígenos ou receptores celulares incorporados, permitindo controlar as interações entre biomateriais e organismos.<sup>38</sup> Há relatos de seu uso como modelos para investigação de associações hidrofóbicas hóspede-hospedeiro em meio aquoso<sup>30</sup> e na preparação de receptores sintéticos seletivos a ânions que exibem funções biológicas, como carboxilatos e fosfatos.<sup>39</sup>

## 2.2 Interações Ânion- $\pi$

Uma interação não covalente envolvendo sistemas  $\pi$  e íons será estabilizante quando ocorrer com uma espécie carregada positivamente. Esta interação, denominada cátion- $\pi$ , apresentará caráter eletrostático estabilizante, uma vez que sistemas- $\pi$  apresentam alta densidade eletrônica.<sup>40</sup> Contudo, é sabido que esta não é a única contribuinte para a interação, por também ser governada pela polarização que o cátion provoca no sistema- $\pi$ .<sup>15</sup> Inúmeras publicações são dedicadas à investigação da natureza desta interação, bem como de suas aplicações.<sup>15</sup>

No caso de ânions, espera-se observar uma repulsão eletrostática entre os mesmos e a nuvem  $\pi$  do sistema com o qual interagem.<sup>4,15,40,41</sup> No entanto, investigações teóricas e experimentais revelam a natureza estabilizante desse tipo de interação, despertando o interesse em melhor compreendê-las.<sup>4,41,42</sup> Interações *atrativas* entre ânions e sistemas  $\pi$  já haviam sido reportadas antes do termo ânion- $\pi$  ser cunhado por Deya *et al.* em 2002.<sup>43</sup> No mesmo ano, estudos teóricos quase simultâneos de Mascal *et al.*,<sup>44</sup> Alkorta *et al.*<sup>45</sup> e Deya *et al.*<sup>43</sup> demonstraram o caráter favorável das interações ânion- $\pi$ . Com magnitudes de 20 à 70 kJ/mol, estas são comparáveis a energias conferidas por interações cátion- $\pi$  ou até mesmo ligações de hidrogênio moderadamente fortes.<sup>6</sup>

Atualmente as interações ânion- $\pi$  têm sido estudadas através de investigações experimentais e teóricas. Em 2004, por exemplo, foi publicada a primeira evidência cristalográfica de reconhecimento de ânions através de receptores aromáticos.<sup>16</sup> Quanto aos estudos teóricos (principalmente através de cálculos *ab initio* ou com a teoria do funcional da densidade),<sup>6</sup> diferentes esquemas de decomposição de energia tem sido utilizados a fim de averiguar sua natureza física.<sup>2</sup>

Sabe-se que anéis aromáticos são caracterizados por nuvens eletrônicas acumuladas acima e abaixo do plano formado por seu esqueleto carbônico. Ao se inserir substituintes retiradores de elétrons no anel aromático, o momento de quadrupolo permanente ( $Q_{zz}$ ) – que é negativo – pode ser modulado ou até mesmo invertido.<sup>15,46</sup> Estes compostos, agora  $\pi$ -ácidos e com  $Q_{zz} > 0$ , quando expostos à ânions podem apresentar interações favoráveis.<sup>46</sup>

Assim, as principais contribuições energéticas que tornam as interações ânion- $\pi$  estáveis são provenientes de forças eletrostáticas e da polarização íon-induzida (Figura 6).<sup>4,15,15</sup> A contribuição eletrostática é refletida no momento de quadrupolo dos arenos (Figura 6a).<sup>4,8,42</sup> Já a estabilização através da polarização íon-induzida (Figura 6b) está ligada à polarizabilidade

molecular ( $\alpha_{||}$ ) do sistema de interesse, justificada pela maior interação de um ânion com o dipolo-induzido gerado sobre o sistema- $\pi$ . Assim, sistemas com maiores valores de  $\alpha_{||}$  tendem a ter interações mais significativas frente a ânions.<sup>4,8</sup>

Deste modo, uma interação *a priori* desfavorável pode tornar-se favorável devido a estabilização promovida pela contribuição eletrostática. A contribuinte de polarização é sempre estabilizante e há ainda uma modesta contribuição de dispersão para a energia total das interações ânion- $\pi$ .<sup>15</sup>

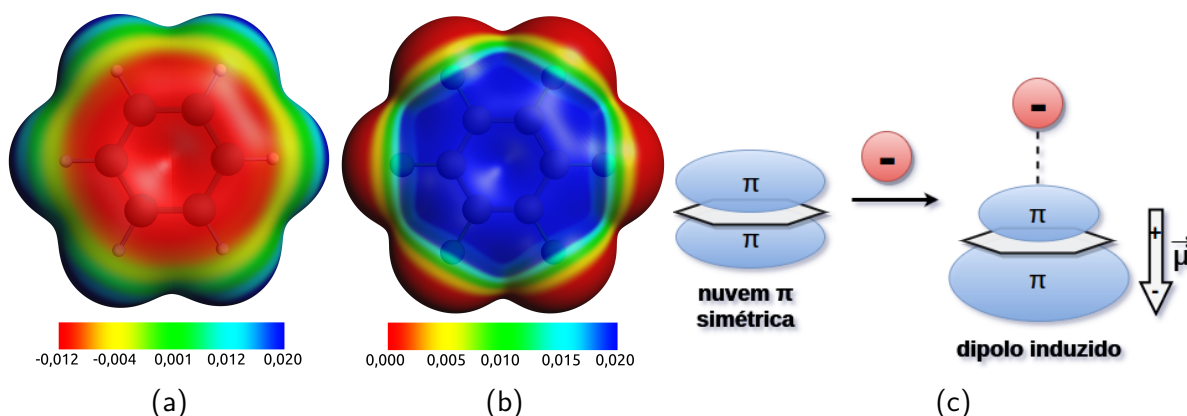


Figura 6: Natureza da ligação ânion- $\pi$ : mapas do potencial eletrostático na isosuperfície da densidade eletrônica com valor 0,001 do (a) benzeno e do (b) hexafluorobenzeno, (c) representação esquemática do dipolo induzido por ânions.

A química supramolecular de ânions é relativamente pouco desenvolvida em comparação com a de cátions.<sup>8</sup> Uma das aplicações das interações ânion- $\pi$  envolve o desenvolvimento de receptores para reconhecimento molecular de ânions.<sup>47</sup> Tais receptores, quando baseados em interações não-covalentes direcionais, apresentam as vantagens de não formar complexos com contra-íons e de possuir uma maior seletividade aos ânions que consigam estabelecer esta interação direcional.<sup>8</sup> Uma vez que a interação ânion- $\pi$  apresenta direcionalidade,<sup>4</sup> esta possui aplicações ainda pouco exploradas na idealização e desenvolvimento de receptores neutros seletivos a ânions.<sup>47</sup>

A concepção e síntese de receptores seletivos é um tema de interesse contínuo,<sup>2</sup> uma vez que os ânions desempenham funções vitais e estão presentes em sistemas biológicos.<sup>6</sup> Além disso, alguns ânions estão sendo cada vez mais reconhecidos como contaminantes ambientais.<sup>2</sup> Os íons nitrato e fosfato, por exemplo, provocam sérios danos aos ecossistemas aquáticos devido ao uso excessivo de fertilizantes que os contém.<sup>48</sup>

## 3 Objetivos

### 3.1 Objetivo Geral

O presente projeto busca investigar a natureza das interações envolvidas nos processos de reconhecimento de ânions por complexos de ciclofanos que possuem um sistema- $\pi$  inorgânico através de metodologias da química teórica como a análise de decomposição de energia (EDA-NOCV) e os orbitais naturais de ligação (NBO), visando o estudo da estrutura eletrônica molecular dos sistemas propostos.

Tal estudo também tem por propósito verificar a possível intercorrelação entre a estrutura dos ciclofanos na modulação das interações com diferentes ânions como tetrafluoroborato, brometo, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato (**X**). As modificações estruturais no [2<sub>3</sub>]-ciclofano (**1**) à serem estudadas compreendem a substituição de um de seus anéis aromáticos por sistemas- $\pi$  inorgânicos como 1,3,5-triazina (**2**), 1,3,5-trifosfinina (**3**), 1,3,5-trioxano (**4**), 1,3,5-tritiano (**5**), borazina (**6** e **7**), 1,3,5,2,4,6-trifosfatriborinano (**8** e **9**), boroxina (**10**) e bortiina (**11**) (Figura 1). Outro efeito a ser investigado é o da complexação de Cr(CO)<sub>3</sub> no anel oposto ao sistema inorgânico dos [2<sub>3</sub>]-ciclofanos modificados (**Nc**) na natureza e magnitude das interações ânion- $\pi$  com os ânions anteriormente citados.

### 3.2 Objetivos Específicos

- Verificar a intercorrelação entre estrutura eletrônica e interação estabelecida entre ciclofanos e ânions propostos.
- Determinar magnitude das interações e dos termos que as compõem através da análise de decomposição de energia, EDA-NOCV.
- Determinar a natureza física das interações entre os ânions e ciclofanos considerados.
- Verificar a influência da coordenação destes com Cr(CO)<sub>3</sub> na magnitude das interações observadas.

## 4 Metodologia

### 4.1 Métodos Computacionais

Os cálculos empregados neste trabalho utilizam a teoria do funcional da densidade (DFT, sigla em inglês).<sup>49,50</sup> O funcional de troca de Becke (1988)<sup>51</sup> e o de correlação de Perdew (1986),<sup>52</sup> em conjunto com as correções de dispersão de Grimme, BP86-D3.<sup>53–55</sup> foram empregados. Funções de base de qualidade *triple- $\zeta$*  def2-TZVP, desenvolvidas por Ahlrich e colaboradores foram utilizadas.<sup>56</sup>

O modelo BP86-D3/def2-TZVP foi empregado tanto para as otimizações geométricas, conforme implementado no pacote ORCA,<sup>57</sup> como para as análises dos orbitais naturais de ligação (NBO, sigla em inglês), utilizando-se o pacote NBO/GAMESS-US.<sup>58–60</sup>

Já para as análises de decomposição de energia EDA-NOCV<sup>61</sup> (sigla em inglês) realizadas, também foi utilizado o nível de teoria BP86-D3. No entanto, a função de base empregada foi uma STO TZ2P, conforme implementada no programa ADF.<sup>62</sup>

Os sistemas **N** e **Nc**, depois de otimizados, foram reotimizados frente aos ânions **X** propostos. As estruturas de partida possuíam **X** direcionado acima do centroide do anel inorgânico do ciclofano, como ilustrado na Figura 2, a fim de verificar a formação da interação entre o sistema- $\pi$  e o íon negativamente carregado. Todas as geometrias obtidas foram confirmadas como estruturas de mínimo energético na superfície de energia potencial através de cálculos de frequência vibracional, como implementado no pacote ORCA.<sup>57</sup>

Os sistemas **N–X** e **Nc–X** foram submetidos à análise de decomposição de energia EDA-NOCV<sup>61</sup> para determinação da magnitude da interação entre os sistemas e ânions interagentes, bem como os termos que a compõem. O cálculo de NBO tem por finalidade dar suporte aos resultados da decomposição de energia. Ambas as análises serão abordadas a seguir.

### 4.2 Análise de Decomposição de Energia (EDA)

A análise de decomposição de energia (EDA, sigla em inglês) é um método poderoso para a interpretação quantitativa de ligações químicas.<sup>63</sup> Nesta análise, a energia de interação ( $E_{int}$ ) entre dois fragmentos (ou mais) que formam uma supermolécula AB é particionada em termos energéticos que permitem descrever a natureza física da interação analisada.<sup>64</sup>

Em cálculos DFT, a análise de decomposição de energia é realizada através do esquema ETS (sigla em inglês para *Extended Transition State*). Neste método, a energia total da interação é dividida nos termos energia de interação eletrostática ( $\Delta E_{elstat}$ ), de repulsão de Pauli ( $\Delta E_{Pauli}$ ) e de interação orbital ( $\Delta E_{orb}$ ).<sup>61,65</sup> Estes termos são obtidos ao longo das etapas de formação da supermolécula AB, como ilustradas no esquema da Figura 7.

Inicialmente, os dois fragmentos **A** e **B** encontram-se separados infinitamente, em seus estados fundamentais e geometrias no equilíbrio ( $\Psi_A^0$ ,  $E_A^0$  e  $\Psi_B^0$ ,  $E_B^0$ , respectivamente).<sup>61,63</sup> A primeira etapa do cálculo envolve a distorção das estruturas iniciais **A**<sup>0</sup> e **B**<sup>0</sup> para as estruturas

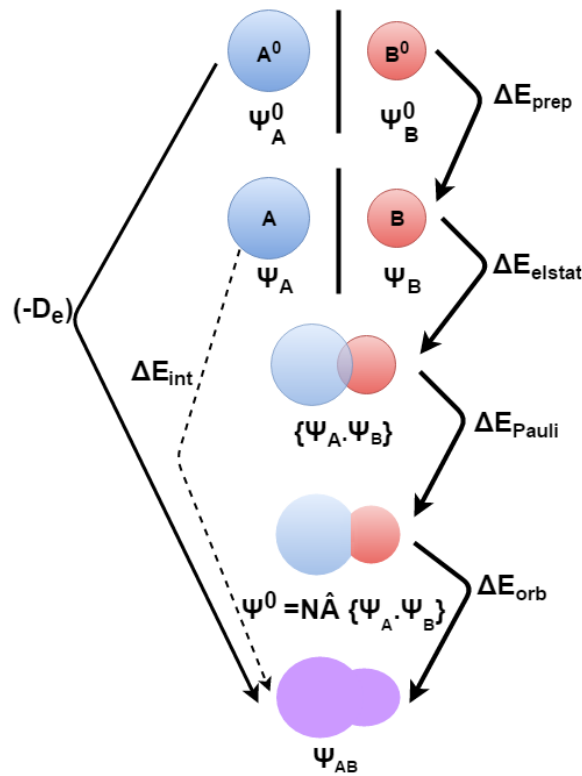


Figura 7: Esquema de formação da supermolécula AB através das etapas da análise de decomposição de energia.

que ambos os fragmentos irão adquirir quando estiverem no complexo **AB**. Assim, a energia necessária para *preparar* os estados eletrônicos e geométricos dos fragmentos é chamada de energia de distorção ou preparação ( $\Delta E_{prep}$ ).<sup>61</sup> A expressão para a energia de preparação é dada pela Eq. 1:

$$\Delta E_{prep} = (E_A + E_B) - (E_A^0 + E_B^0) \quad (1)$$

Os fragmentos preparados, **A** e **B**, possuem as funções de onda e energias associadas  $\Psi_A$ ,  $E_A$  e  $\Psi_B$ ,  $E_B$ , respectivamente. O segundo passo envolve a aproximação dos fragmentos até as posições em que estes se encontram na supermolécula, sem alteração de suas densidades eletrônicas ( $\rho_A$  e  $\rho_B$ ). A diferença de energia envolvida nesta etapa é denominada  $\Delta \tilde{E}_0$  e envolve a energia de interação eletrostática estabelecida entre os fragmentos e a diferença da energia de correlação e troca de Kohn-Sham (Eq. 2).<sup>61</sup>

$$\Delta \tilde{E}_0 = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{XC}^0 \quad (2)$$

O sistema formado após esta etapa é o produto das funções de onda dos fragmentos preparados  $\Psi_A \Psi_B$ , que deve ser antissimetrizado e normalizado na terceira etapa do cálculo por violar o princípio de exclusão de Pauli (Eq. 3).

$$\Psi^0 = N \hat{A} \{ \Psi_A \Psi_B \} \quad (3)$$

A função de onda resultante ( $\Psi^0$ ) apresenta uma energia  $E^0$  associada. A diferença entre as energias da terceira e segunda etapa dá origem a  $\Delta\tilde{E}_{Pauli}$ . No entanto, o termo de repulsão de Pauli total ( $\Delta E_{Pauli}$ ) é determinado pela soma de  $\Delta\tilde{E}_{Pauli}$  e da energia de correlação e troca calculada no segundo passo (Eq. 4):

$$\Delta E_{Pauli} = \Delta\tilde{E}_{Pauli} + \Delta E_{XC}^0 \quad (4)$$

A última etapa da análise de decomposição de energia envolve a relaxação das densidades eletrônicas de ambos os fragmentos, até então congeladas, possibilitando a mistura dos orbitais. A diferença de energia associada a esta etapa é a energia de interação orbital ( $\Delta E_{orb}$ ), que está associada à variação do estado  $\Psi^0$  à  $\Psi_{AB}$ , que é a função de onda final da supermolécula AB.

Assim, a energia da interação estabelecida é a diferença entre a energia do complexo AB e dos fragmentos preparados, que também pode ser definida pela soma dos termos decompostos ao longo da análise (Eq. 5):

$$\Delta E^{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) = \Delta E^{ele} + \Delta E^{Pauli} + \Delta E^{orb} + \Delta E^{disp} \quad (5)$$

O termo de dispersão surge dependendo do método empregado na análise. Como os cálculos aqui realizados foram empregando correção de dispersão de Grimme, esta contribuição também será obtida.

Um modo de compreender a interação estudada é através do caráter predominante da interação. Para tanto, a soma dos termos que estabilizam a energia de interação (negativos) é considerada 100%, e cada uma das componentes tem uma porcentagem associada. Em geral, as contribuições estabilizantes englobam o termo eletrostático, orbital e dispersivo. Assim, uma interação possui predomínio do caráter orbital, eletrostático ou dispersivo quando este termo apresenta a maior porcentagem e detrimento às demais componentes, conforme a equação 6.

$$\Delta E^{ele} + \Delta E^{orb} + \Delta E^{disp} = 100\% \quad (6)$$

Uma característica importante desta análise é a conexão que possui com uma observável química, a energia de dissociação da ligação ( $D_e$ ).<sup>63</sup> Por definição,  $D_e$  apresenta sinal oposto, e pode ser representada através da soma entre a energia de preparação e de interação (Eq. 7):

$$-D_e = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} \quad (7)$$

Para os sistemas estudados, a fragmentação se dará entre os ciclofanos propostos (**N** ou **Nc**) e os ânions **X**, a fim de se obter as magnitudes das interações totais, bem como os termos que as compõem.

O esquema ETS associado à técnica de NOCV (*Natural Orbitals for Chemical Valence*, termo em inglês)<sup>61</sup> será empregado neste trabalho. Assim, a contribuição de  $\Delta E_{orb}$  é posteri-

ormente desmembrada nas contribuições de cada par de orbitais interagentes dos fragmentos, através dos canais de deformação de densidade,  $\Delta\rho(r)$ , que podem ser descritos como sendo a diferença entre as densidades dos fragmentos antes e depois da formação da interação.<sup>66</sup>

Estes canais  $\Delta\rho(r)$  podem ser expressos em termos dos pares de autofunções complementares  $\psi_k$  e  $\psi_{-k}$  da matriz de deformação de densidade, e seus respectivos autovalores  $v_k$  e  $v_{-k}$  (Eq. 8).

$$\Delta\rho(r) = \sum_k v_k [-\psi_{-k}^2 + \psi_k^2] = \sum_k \Delta\rho_k(r) \quad (8)$$

O termo  $\Delta\rho_k(r)$  estima a direção do fluxo de carga que será observado. Assim, estes canais representam de onde a densidade de carga parte e para onde ela se desloca devido a interação dos fragmentos. Pode-se calcular a energia de cada canal ( $\Delta E_{orb}^k$ ), e este valor representa a magnitude de estabilização gerada devido ao deslocamento de carga de tal canal.<sup>61</sup>

### 4.3 Análise de Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

O método dos orbitais naturais de ligação (NBO, sigla em inglês), refere-se a uma análise da função de onda à luz do modelo de ligação química de Lewis.<sup>67</sup>

As propriedades moleculares são expressas em termos de uma estrutura de Lewis natural, em correspondência às estruturas clássicas dos diagramas de Lewis,<sup>67</sup> podendo ser utilizados para compreender estrutura molecular e interações, por exemplo.<sup>68</sup>

Este método localiza os orbitais canônicos utilizando a matriz de densidade reduzida de primeira-ordem e os transforma em orbitais de caroço, orbitais de ligação, de pares isolados e de multicentros.<sup>69</sup> Os NBOs são compostos de orbitais naturais híbridos (NHOs, sigla em inglês), que por sua vez são combinações lineares de orbitais atômicos naturais (NAOs, sigla em inglês) em um dado centro.

Através do cálculo de NBO pode-se obter informações importantes como cargas atômicas naturais, tipos de ligação formadas, hibridização e ordem de ligação.<sup>67</sup> A teoria da perturbação de segunda ordem também será de grande valia para compreender as interações observadas, entre NBOs doadores ( $\Omega_i$ , com energia  $\varepsilon_i$ ) para aceitadores ( $\Omega_j^*$ , com energia  $\varepsilon_j^*$ ). A magnitude destas estabilizações serão obtidas através dos valores de energia de estabilização de segunda ordem ( $\Delta\varepsilon_{ij^*}^{(2)}$ , equação 9), onde  $\mathbf{F}$  é Hamiltoniano efetivo orbital,  $q_i$  representa a ocupação do orbital doador.

$$\Delta\varepsilon_{ij^*}^{(2)} = -q_i \frac{\langle \Omega_i | \mathbf{F} | \Omega_j^* \rangle^2}{\varepsilon_j^* - \varepsilon_i} \quad (9)$$

O numerador da fração descrita na equação 9 está relacionado com a integral de recobrimento para os estados interagentes, e o denominador com a diferença de energia entre os estados interagentes, dois fatores importantes para a magnitude da interação à ser estabelecida. O cálculo de NBO foi empregado a fim de dar suporte aos resultados obtidos dos cálculos de EDA-NOCV.



## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Geometria dos Ciclofanos Propostos

#### 5.1.1 Parâmetros Geométricos dos Ligantes

A figura 8 apresenta as estruturas otimizadas e as tabelas 1 e 2 apresentam parâmetros geométricos e cargas naturais (advindas das análises de NBO) para os ciclofanos propostos. Já a figura 9 reúne as superfícies de energia potencial eletrostática calculadas para os ligantes **1** a **11**.

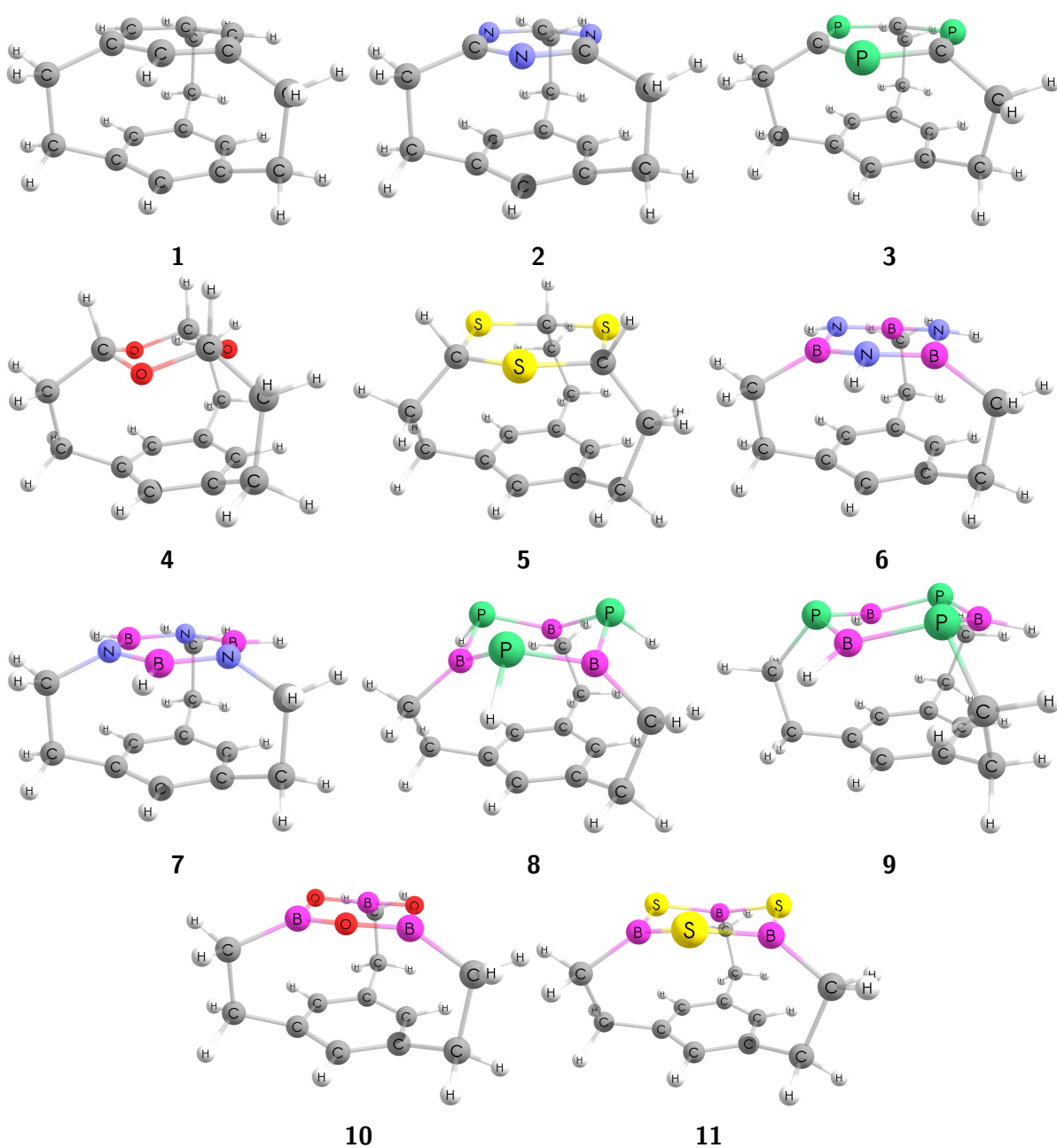


Figura 8: Estruturas otimizadas dos ciclofanos **1–11**, com nível de teoria BP86-D3/def2-TZVP.

Tabela 1: Parâmetros geométricos dos ligantes. Ângulos de diedro dos anéis superior ( $D_s$ ) e inferior ( $D_i$ ), ângulos de diedro médio das pontes ( $\overline{D_p}$ ), distância média das ligações  $\alpha - \beta$  ( $\overline{d \alpha - \beta}$ ) e  $C_\alpha - C_\beta$  ( $\overline{d C_\alpha - C_\beta}$ ) com índice de ligação de Wiberg em parênteses, distância entre centroides dos anéis ( $d s-i$ ), átomos cabeça de ponte ( $d \alpha - C_\alpha$ ) e carbonos das pontes ( $d C_p - C'_p$ ). Todos os ângulos estão em graus e distâncias em Å.

	$D_s$	$D_i$	$\overline{D_p}$	$\overline{d \alpha - \beta}$	$\overline{d C_\alpha - C_\beta}$	$d s-i$	$d \alpha - C_\alpha$	$d C_p - C'_p$
<b>1</b>	5,01	5,01	0,05	1,402 (1,394)	1,402 (1,394)	2,800	2,765	1,627
<b>2</b>	4,80	5,59	0,78	1,347 (1,380)	1,402 (1,397)	2,743	2,709	1,623
<b>3</b>	4,22	3,40	0,28	1,744 (1,262)	1,406 (1,380)	2,856	2,834	1,648
<b>4</b>	45,98	7,74	20,91	1,420 (0,930)	1,398 (1,403)	2,793	2,941	1,577
<b>5</b>	22,91	4,46	40,77	1,847 (0,985)	1,395 (1,401)	3,085	3,010	1,545
<b>6</b>	24,29	5,23	10,57	1,442 (0,984)	1,400 (1,400)	2,862	2,754	1,598
<b>7</b>	-2,41	4,44	0,11	1,440 (0,958)	1,402 (1,388)	2,736	2,730	1,615
<b>8</b>	58,56	4,19	30,42	1,898 (1,182)	1,400 (1,396)	3,088	2,804	1,572
<b>9</b>	-33,04	2,19	-30,08	1,869 (1,242)	1,402 (1,385)	2,930	3,129	1,572
<b>10</b>	24,18	5,50	9,38	1,394 (0,878)	1,402 (1,399)	2,785	2,681	1,594
<b>11</b>	35,82	4,58	20,20	1,826 (1,182)	1,400 (1,397)	2,936	2,778	1,592

Tabela 2: Cargas naturais da análise NPA para  $\alpha$  e  $\beta$  (com respectivos átomos em parênteses),  $C_p$ ,  $C'_p$ ,  $C_\alpha$  e  $C_\beta$ , em  $e$ .

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
$\beta$	-0,202 (C)	-0,481 (N)	0,754 (P)	-0,516 (O)	0,221 (S)	-1,050 (N)	0,715 (B)	0,059 (P)	-0,226 (B)	-0,858 (O)	-0,085 (S)
$\alpha$	-0,027 (C)	0,441 (C)	-0,776 (C)	0,340 (C)	-0,497 (C)	0,948 (B)	-0,873 (N)	0,213 (B)	0,375 (P)	1,148 (B)	0,364 (B)
$C_p$	-0,429	-0,460	-0,460	-0,431	-0,428	-0,750	-0,202	-0,797	-0,657	-0,784	-0,792
$C'_p$	-0,429	-0,414	-0,431	-0,429	-0,437	-0,416	-0,461	-0,417	-0,450	-0,410	-0,409
$C_\alpha$	-0,027	-0,044	-0,023	-0,037	-0,028	-0,028	0,006	-0,020	0,013	-0,036	-0,038
$C_\beta$	-0,202	-0,196	-0,221	-0,183	-0,210	-0,211	-0,229	-0,213	-0,217	-0,212	-0,207

O nível de teoria empregado (BP86-D3/def2-TZVP) se mostrou satisfatório para descrever os sistemas, já que os parâmetros geométricos a partir dos dados cristalográficos para **1**<sup>26</sup> são muito próximos aos obtidos teoricamente, como discutido a seguir. Uma vez que os cálculos se dão com as estruturas no vácuo, é esperado observar pequenas variações nestes parâmetros quando em fases condensadas. Para **1**, tais valores aqui reportados são ligeiramente superiores aos obtidos experimentalmente, referentes ao estado sólido. Os demais ciclofanos estudados no presente trabalho não possuem dados cristalográficos ou artigos que reportem sua síntese.

O ciclofano **1** apresenta pequenas distorções em ambos anéis aromáticos, e quase nenhuma em suas pontes etilênicas, como evidenciado pelos pequenos ângulos de diedro dispostos na tabela 1 (5,01° para ambos os anéis e 0,05° para as pontes). A distância entre os centroides dos anéis superior e inferior é de 2,800 Å, valor 0,035 Å maior que a distância entre os átomos cabeça de ponte, reafirmando o pequeno desvio da planaridade que tais anéis sofrem. Os valores experimentais para tais distâncias são respectivamente 2,79 e 2,75 Å,<sup>26</sup> muito próximas aos valores calculados.

O comprimento das ligações C–C dos anéis é de 1,402 Å, muito próximo ao valor de 1,38 Å obtido cristalografia de raios-X.<sup>26</sup> O índice de ligação de Wiberg, que descrevem ordens de ligação, apresenta valor de 1,394, e confirma o caráter de ligação superior à de ligação

simples nestas ligações, e é o maior entre os demais observados nos anéis superiores propostos. Uma vez que todas as ligações  $C\alpha-C\beta$  são equivalentes e possuem tal ordem de ligação, a deslocalização característica destes anéis é observada.

O comprimento de ligação entre os carbonos da ponte ( $C_p-C'_p$ ) é maior do que o esperado para uma ligação entre carbonos  $sp^3$  (1,54 Å),<sup>35</sup> de modo à minimizar a repulsão interanular provocada pela proximidade que os anéis são forçados a permanecer. Os valores cristalográficos

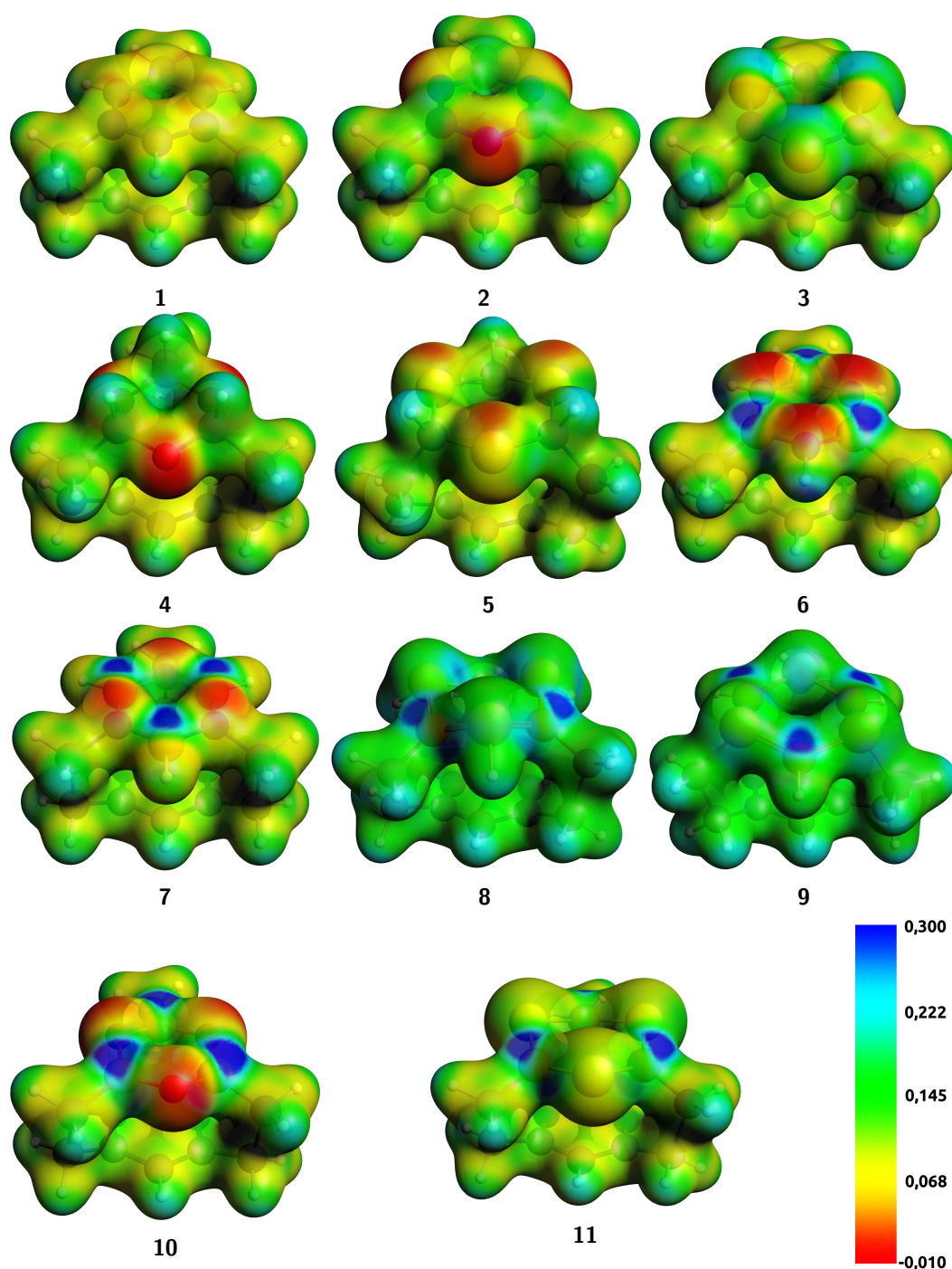


Figura 9: Mapas do potencial eletrostático na isosuperfície da densidade eletrônica com valor de 0,03 para os ciclofanos **1–11**.

e calculados são respectivamente 1,60 e 1,627 Å, apresentando boa concordância. Apesar da neutralidade de todos os ligantes estudados, a presença de ligações polares faz com que haja cargas parciais sobre os átomos, que podem ser observadas através das cargas naturais advindas da análise de NBO (tabela 2).

Em **1**, todo o esqueleto carbônico apresenta distribuição de carga negativa (único da série de compostos com tal comportamento), uma vez que os únicos átomos envolvidos são C e H. As ligações entre estes diferentes átomos são polarizadas de modo à densidade de carga negativa estar centrada nos átomos de C e positiva sobre os átomos de H. Isto pode ser observado pela carga NPA sobre o átomo C $\beta$ , bem como ao H ligado a ele ser respectivamente -0,202 e 0,212 *e*. Carbonos que estabelecem ligações apenas com outros carbonos, como C $\alpha$ , apresentam carga residual negativa, mas muito próxima de zero (-0,027 *e*).

Para a série de ciclofanos com C na posição  $\alpha$ , o ângulo de diedro do anel superior está diretamente ligado à existência de um sistema  $\pi$  deslocalizado. Assim como **1**, os ciclofanos **2** e **3** apresentam esta deslocalização, que torna os torna mais planares devido a estabilização ganha com a conjugação do sistema  $\pi$ . Além de observados nas análises de NBO, a evidência de um sistema  $\pi$  deslocalizado se dá através do valor de índice de ligação de Wiberg ser superior ao de ligação simples, variando de 1,262 à 1,394.

A figura 10c ilustra uma das doações atrativas entre NBOs que se dá ao longo de todo o anel de 1,3,5-triazina e denota seu sistema  $\pi$  deslocalizado. Nela estão envolvidos os orbitais doadores  $\pi$  C–N (figura 10a) e  $\pi^*$  da ligação C–N adjacente, que apresentam energia de estabilização de segunda ordem ( $\Delta\epsilon_{ij}^{(2)}$ ) de 13,6 kcal mol<sup>-1</sup> cada.

Além disso, os compostos **1**, **2** e **3** têm valores muito pequenos para os ângulos de diedro das pontes e do anel superior. O modo de aliviar a tensão estrutural inerente aos ciclofanos – já que há um baixo índice de deformação nos demais parâmetros geométricos – está evidenciado no alongamento que as ligações Cp–C'p possuem, variando em até 0,108 Å o valor esperado para o comprimento de uma ligação C–C entre carbonos de hibridização sp<sup>3</sup>.

Como os anéis de 1,3,5-trioxano e 1,3,5-tritiano não são aptos a formar sistemas  $\pi$ , elevados ângulos diedrais são evidenciados, tanto para o anel superior quanto para as pontes. Deste modo, as ligações das pontes etilênicas são mais próximas ao valor de 1,54 Å (1,545 e 1,577 Å para **5** e **4**, respectivamente).

Outro reflexo de significativos ângulos diedrais e demais distorções nos ciclofanos é a diferença entre a distância dos centroides dos anéis (d s–i) e dos átomos cabeça de ponte (d  $\alpha$ –C $\alpha$ ). Quão maior o módulo desta diferença, mais distorcidos encontram-se os anéis. Esta diferença é de 0,148 Å para **4**, que possui valor de D<sub>u</sub> de aproximadamente 46°.

Quando os átomos  $\alpha$  são B, a presença de ligações  $\pi$  são observadas apenas em **7**. Os demais apresentam doações entre orbitais p localizados em  $\beta$  e semipreenchidos de B. Tais doações podem ser evidenciadas na análise de NBO, como o exemplo da figura 10f para o composto **11**, que envolve orbitais do tipo p preenchidos centrados em S (figura 10e) e p semipreenchidos do B (figura 10d). Neste ciclofano, a estabilização de cada interação ilustrada

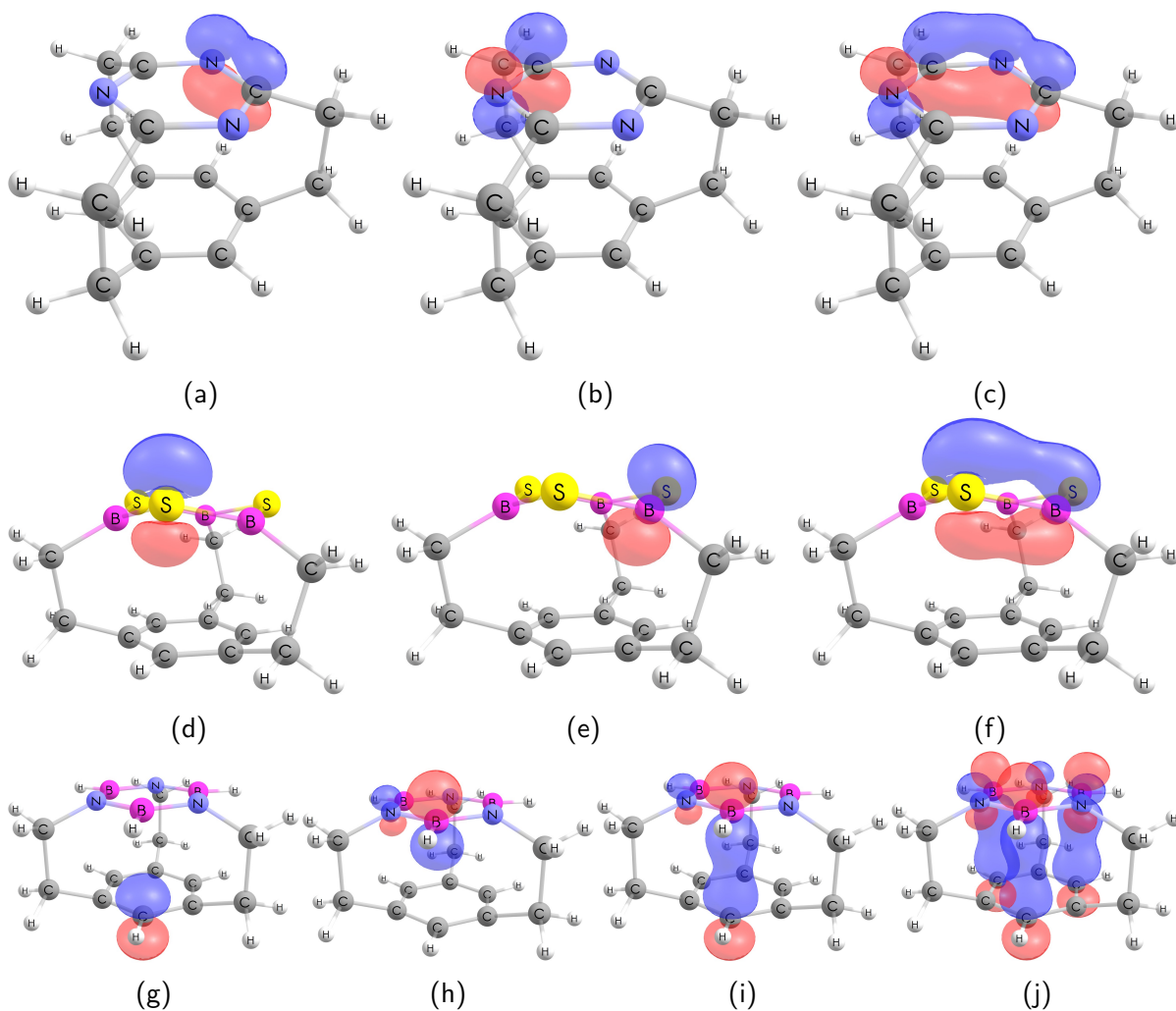


Figura 10: Interações atrativas entre NBOs nos ciclofanos **2**, **11** e **7**. Respectivamente, (a), (d) e (g) são NBOs doadores, (b), (e) e (h) NBOs aceptores e (c), (f) e (i) são as interações resultantes entre os NBOs anteriores. (j) mostra simultaneamente as três ocorrências da interação (i).

na figura 10f apresenta  $\Delta\epsilon_{ij}^{(2)}$  de  $34,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

As ordens de ligação de Wiberg observadas para as ligações  $\alpha - \beta$  dos compostos **6**, **8–11** variam de 0,88 à 1,24, e tendem a valores superiores a 1 quando estas doações são mais estabilizadoras e apresentam maior recobrimento.

Os isômeros da borazina, **6** e **7** apresentam interessantes modificações em suas estruturas eletrônicas e parâmetros geométricos devido à natureza do átomo que se encontra na cabeça de ponte (respectivamente B e N). Estruturalmente, são significativas as variações no ângulo de diedro destes anéis inorgânico e pontes, bem como a distância entre os carbonos Cp–C'p.

Enquanto **7** é o composto que mais tende a planaridade entre os propostos, e apresenta um sistema  $\pi$  deslocalizado – como exemplificado para **2** na figura 10c, **6** apresenta as doações entre pares isolados e orbitais vazios do B do mesmo modo como a interação da figura 10f ocorre em **11**. Em **7** são observadas novamente ligações Cp–C'p mais alongadas, de  $1,615 \text{ \AA}$ ,

quando os demais parâmetros sofrem pequenas distorções.

A interação crucial para a planaridade e quase inexistência de distorções nas pontes do sistema **7** se dá através do espaço, com estabilização de aproximadamente 9 kcal mol<sup>-1</sup> cada. Na análise de NBO estas são caracterizadas pelo envolvimento de orbitais p localizados nos átomos de C $\beta$  (doadores, figura 10g) e  $\pi^*$  da ligação B–N diretamente acima (aceptores, figura 10h). A ocorrência das três doações simultâneas é representada pela figura 10j e ilustra bem este tipo de interação através do espaço. Vale ressaltar que as ligações  $\pi$  do anel aromático deixaram de existir para que houvessem orbitais localizados do tipo p em cada um dos átomos C $\alpha$  e C $\beta$ , com ocupações de respectivamente 0,97 e 1,02 *e*.

Na série de compostos que tem C na posição  $\alpha$ , a interação através do espaço confere estabilização de 1,32 kcal mol<sup>-1</sup> para o ciclofano de referência, podendo variar entre 0,64 e 3,42 kcal mol<sup>-1</sup> para os demais. Nos análogos de B, estas interações podem chegar até 6,49 kcal mol<sup>-1</sup> (com exceção de **7** e **9**), por serem facilitadas pela presença dos orbitais parcialmente preenchidos centrados no B.

Apesar das doações entre orbitais no anel da borazina, para ambos os casos as ordens da ligação  $\alpha - \beta$  não chegam a 1, e na ausência delas, a ligação seria ainda mais fraca. Isto se dá devido a elevada polarização de ligações entre átomos de N e B que diferem suas eletronegatividades em 1 unidade pela escala de Pauling. As cargas naturais são reflexo direto desta polarização – 0,95 sobre B e -1,05 *e* sobre N em **6** – e são parcialmente minimizadas em **7** (0,72 e -0,87 *e* para B e N, respectivamente). Uma vez que as ligações de N com os B vizinhos são mantidas, é a menor polarização entre a ligação C–N em detrimento da N–H de **6**, que causam esta minimização nas cargas naturais quando N é o átomo cabeça de ponte (**7**), como observado na tabela 2.

Comportamento semelhante de interações através do espaço é evidenciado no isômero **9**, com estabilização de aproximadamente 10 kcal mol<sup>-1</sup>. No entanto, isto não garante a manutenção da planaridade do sistema. Na verdade, os análogos **8** e **9** apresentam ângulos diedrais, em módulo, quase iguais para as deformações nas pontes (30°) e de valores elevados para o anel superior (respectivamente 58,6 e -33,0°). Devido à menor polarização entre ligações B–P (diferença de 0,15 entre as eletronegatividades pela escala de Pauling) as doações que se dão no anel superior envolvendo orbitais preenchidos de P e vazios de B confere ordens de ligação superiores a 1,18 para as ligações  $\alpha - \beta$ .

As distâncias de 1,572 Å para os átomos de carbono das pontes de **7** e **8** condizem com as justificativas acima que relacionam menores valores de Cp–C'p com as maiores distorções diedrais ocorridas. Este padrão também pode ser observado nos parâmetros geométricos de **10** e **11**. As ordens de ligação de Wiberg para **10** também são correlatas à polarização da ligação B–O, a maior dentre a série de compostos, comprovada não apenas pela diferença de eletronegatividade em 1,4 pela escala de Pauling, mas através das cargas naturais (-0,858 e 1,148 *e* para O e B, respectivamente). Como esta polarização é minimizada com mudança do átomo  $\beta$  de O para S, a ligação resultante é mais forte e com ordem de ligação de 1,182.

A figura 9 apresenta os mapas de potencial eletrostático para os ligantes **1–11** estudados, que ilustram a distribuição de cargas em três dimensões ao longo das moléculas. As áreas que tendem ao vermelho correspondem a sítios onde há elevada densidade de carga, e o oposto é observado para locais em que a superfície tende ao azul. Correlacionando-se com as cargas NPA, as regiões que tendem ao vermelho correspondem aos centros que possuem cargas negativas, e o oposto se dá para as áreas que tendem ao azul (figura 9). Quando comparados à **1**, os anéis inferiores (orgânicos) de todos os ciclofanos propostos apresentam parâmetros geométricos similares. Tal comportamento é evidenciado através dos valores de ângulo diedral do anel inferior, distância e ordem da ligação  $C\alpha-C\beta$ , que apresentam variações sutis quando confrontados com os valores do ciclofano de referência.

### 5.1.2 Parâmetros Geométricos dos Complexos

As estruturas otimizadas para os complexos de ciclofanos com  $Cr(CO)_3$  estão reunidas na figura 11, seus parâmetros geométricos e cargas naturais nas tabelas 3 e 4, respectivamente. As superfícies de energia potencial calculadas para os complexos encontram-se na figura 13.

Tabela 3: Ângulo de diedro dos anéis superior ( $D_s$ ) e inferior ( $D_i$ ), ângulos de diedro médio das pontes ( $\overline{D_p}$ ), distância média da ligação  $\alpha-\beta$  ( $\overline{d\alpha-\beta}$ ) e  $C\alpha-C\beta$  ( $\overline{dC\alpha-C\beta}$ ) com índice de ligação de Wiberg em parênteses, distância entre centroides dos anéis ( $d\,s-i$ ), átomos cabeça de ponte ( $d\,\alpha-C_\alpha$ ) e carbonos das pontes ( $d\,C_p-C'_p$ ). Todos os ângulos estão em graus e distâncias em Å.

	$D_s$	$D_i$	$\overline{D_p}$	$\overline{d\alpha-\beta}$	$\overline{dC\alpha-C\beta}$	$d\,s-i$	$d\,\alpha-C_\alpha$	$d\,C_p-C'_p$	$d\,i-Cr$	$d\,Cr-C$	$d\,C-O$
<b>1c</b>	5,64	8,00	0,22	1,402 (1,397)	1,416 (1,271)	2,762	2,714	1,619	1,745	1,833 (1,036)	1,166 (2,091)
<b>2c</b>	4,97	8,31	-0,36	1,347 (1,380)	1,416 (1,270)	2,702	2,658	1,615	1,738	1,832 (1,032)	1,165 (2,096)
<b>3c</b>	6,29	2,67	-2,81	1,745 (1,266)	1,418 (1,263)	2,792	2,764	1,629	1,729	1,836 (1,021)	1,165 (2,099)
<b>4c</b>	46,67	10,76	-10,22	1,423 (0,927)	1,410 (1,274)	2,747	2,889	1,583	1,753	1,829 (1,042)	1,167 (2,083)
<b>5c</b>	16,30	7,28	17,56	1,841 (1,266)	1,412 (1,263)	2,907	2,983	1,573	1,741	1,833 (1,021)	1,167 (2,099)
<b>6c</b>	22,87	7,24	6,46	1,443 (0,985)	1,416 (1,272)	2,815	2,705	1,598	1,730	1,832 (1,032)	1,166 (2,089)
<b>7c</b>	0,61	5,40	-2,00	1,436 (0,963)	1,414 (1,266)	2,716	2,700	1,605	1,761	1,844 (1,028)	1,155 (2,106)
<b>8c</b>	57,09	4,48	24,36	1,896 (1,190)	1,415 (1,270)	3,037	2,756	1,576	1,720	1,836 (1,025)	1,166 (2,094)
<b>9c</b>	30,90	0,29	-23,58	1,867 (1,248)	1,416 (1,264)	2,875	3,067	1,573	1,721	1,837 (1,019)	1,165 (2,100)
<b>10c</b>	22,55	8,25	-2,92	1,394 (0,879)	1,417 (1,270)	2,750	2,640	1,594	1,727	1,836 (1,028)	1,165 (2,098)
<b>11c</b>	33,20	5,60	7,04	1,825 (1,188)	1,416 (1,269)	2,882	2,724	1,598	1,717	1,834 (1,023)	1,166 (2,095)

Tabela 4: Cargas naturais da análise NPA para  $\alpha$  e  $\beta$  (com respectivos átomos em parênteses),  $C_p$ ,  $C'_p$ ,  $C_\alpha$  e  $C_\beta$ , em  $e$ .

	<b>1c</b>	<b>2c</b>	<b>3c</b>	<b>4c</b>	<b>5c</b>	<b>6c</b>	<b>7c</b>	<b>8c</b>	<b>9c</b>	<b>10c</b>	<b>11c</b>
$\beta$	-0,209 (C)	-0,480 (N)	0,764 (P)	-0,516 (O)	0,764 (S)	-1,047 (N)	0,717 (B)	0,078 (P)	-0,243 (B)	-0,854 (O)	-0,066 (S)
$\alpha$	-0,017 (C)	0,449 (C)	-0,768 (C)	0,338 (C)	-0,768 (C)	0,944 (B)	-0,870 (N)	0,193 (B)	0,400 (P)	1,146 (B)	0,349 (B)
$C_p$	-0,429	-0,459	-0,459	-0,431	-0,459	-0,747	-0,202	-0,791	-0,656	-0,781	-0,786
$C'_p$	-0,427	-0,411	-0,433	-0,428	-0,433	-0,415	-0,460	-0,417	-0,457	-0,406	-0,409
$C_\alpha$	-0,016	-0,037	0,025	-0,021	0,024	-0,005	0,042	0,012	0,069	-0,033	-0,008
$C_\beta$	-0,181	-0,174	-0,245	-0,159	-0,245	-0,195	-0,242	-0,209	-0,245	-0,184	-0,203
<b>Cr</b>	-1,055	-1,061	-1,061	-1,055	-1,061	-1,078	-1,041	-1,088	-1,076	-1,070	-1,089
<b>C</b>	0,711	0,713	0,713	0,705	0,713	0,712	0,709	0,714	0,715	0,714	0,714
<b>O</b>	-0,463	-0,460	-0,457	-0,468	-0,457	-0,464	-0,458	-0,462	-0,457	-0,459	-0,461

A complexação leva à uma minimização da repulsão eletrônica que provoca as distorções estruturais, uma vez que a densidade eletrônica do ciclofano, como um todo, sofre redistribuição.



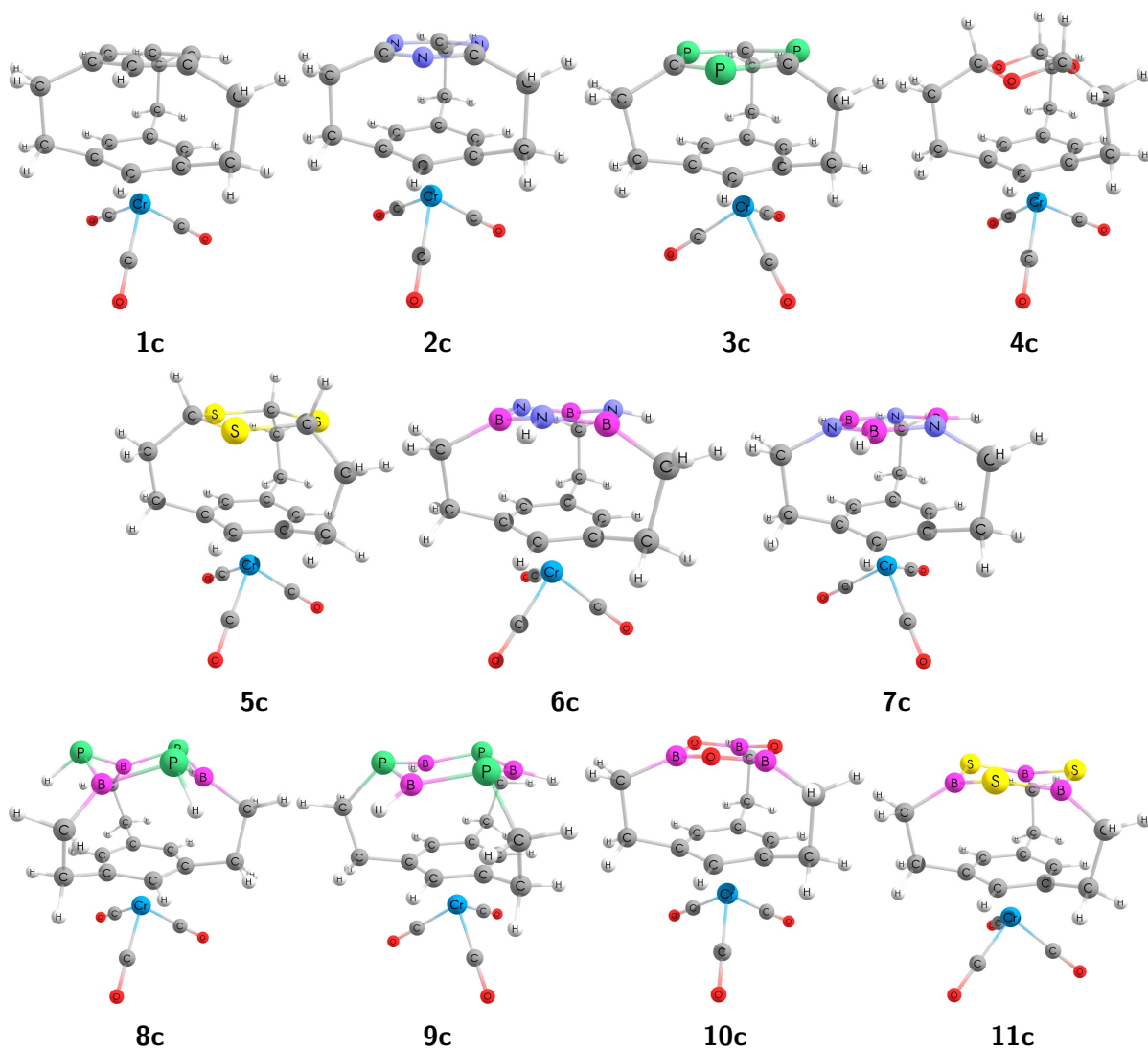


Figura 11: Estruturas otimizadas dos complexos de ciclofano **1c–11c** com nível de teoria BP86-D3/def2-TZVP.

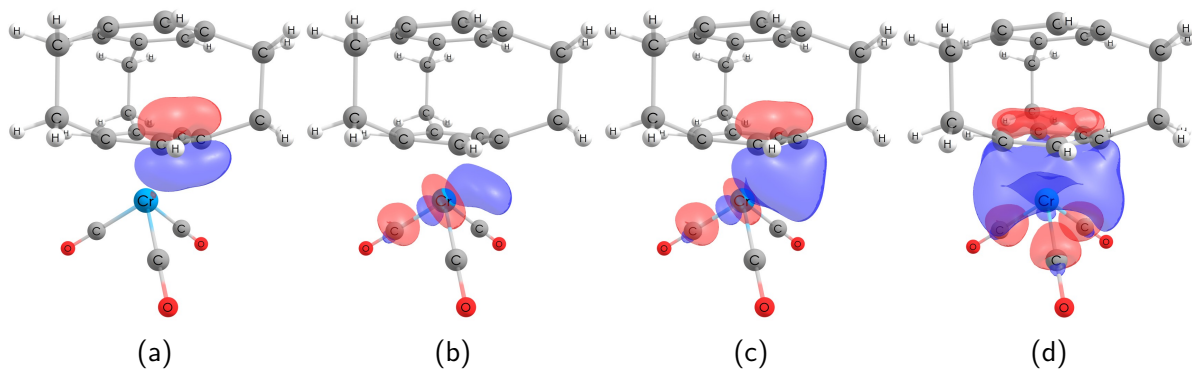


Figura 12: Interações atrativas entre NBOs de **1** e  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . (a) é o NBO doador, (b) o aceptor e (i) a interação resultante entre os NBOs anteriores. (d) mostra simultaneamente as três ocorrências da interação (c).



buição para ser direcionada à face externa do anel inferior, onde ocorre a complexação. A redistribuição de cargas é bem ilustrada ao confrontar aos mapas de potencial eletrostático para cada ciclofano e seu respectivo complexo (figuras 9 e 13), onde há significativa redução das áreas que tendem ao vermelho e amarelo – de potencial eletrostático negativo), comprovando o redirecionamento de tal densidade eletrônica para o estabelecimento do complexo com  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

Devido ao cálculo se dar pelo mapeamento do potencial eletrostático dos ciclofanos frente à uma carga de prova positiva (um próton), as áreas vermelhas relacionadas a valores negativos de potencial estão relacionadas a regiões onde há maior atração com a carga de prova, ou seja, mais ricas em densidade eletrônica.

O efeito da complexação sobre a ordem da ligação  $\text{C}\alpha\text{--}\text{C}\beta$  é evidente, reduzindo-a de 1,39 para 1,27, em média (comparando-se os dados das tabelas 1 e 3. Já as ordens de ligação dos anéis superiores ( $\alpha - \beta$ ) sofre variações muito sutis quando complexado.

A coordenação observada é  $\eta^6$ , e a análise de NBO ilustra a complexação do ciclofano **1** com  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (figura 12d), que envolve os orbitais  $\pi$  do anel aromático (figura 12a) e orbitais  $\sigma^*$  da ligação  $\text{Cr--CO}$  (figura 12b). Cada uma das ocorrências da interação representada pela figura 12c acarreta em estabilizações de 21,4 kcal mol<sup>-1</sup>.

No complexo, as ligações  $\text{C--O}$  tem caráter superior a dupla ligações (aproximadamente 2,10), e de simples para  $\text{Cr--C}$ . As distâncias entre o centroide do anel inferior e  $\text{Cr}$  são bem uniformes ao longo da série de ciclofanos propostos, de 1,74 Å.

Para todos os complexos, as ligações  $\text{Cr--C}$  são levemente superiores ao caráter de ligação simples (ordem de ligação de em média 1,029), e as ligações  $\text{C--O}$  superiores à ligações duplas, com ordens de ligação médias de 2,095, como observado na tabela 3.

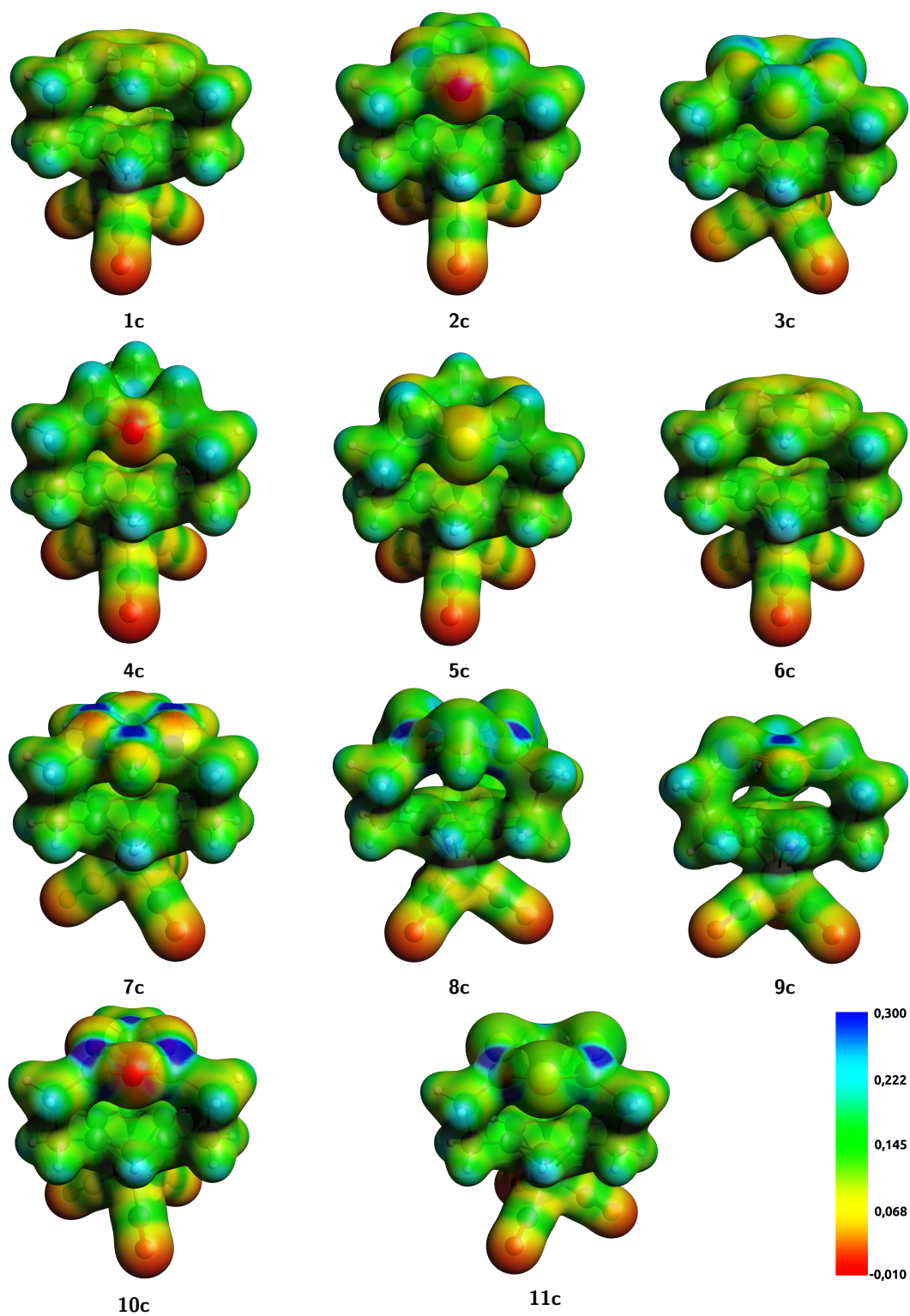


Figura 13: Mapas do potencial eletrostático na isosuperfície da densidade eletrônica com valor de 0,03 para os ciclofanos **1c–11c**.

## 5.2 Interações entre Ciclofanos Propostos e Ânions

Entre os sistemas propostos, alguns não serão apresentados nesta discussão pela impossibilidade de obter suas geometrias de mínimo na superfície de energia potencial, devido à dificuldade na convergência do campo auto consistente. Outra causa foi a elevada reatividade apresentada pelo ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  frente a determinados ciclofanos. Nestes casos, as estruturas otimizadas possuíam significativas modificações estruturais, como rompimento de pontes, anéis ou perda de prótons para o ânion. Tais comportamentos foram observados nos ciclofanos **4**, **5**, **7**, **8**, **11**, **1c**, **3c**, **4c**, **5c**, **8c**, **9c** frente ao íon fosfato, e em **1c**- $\text{NO}_3^-$ .

Analisando-se as estruturas otimizadas de ciclofanos e ânions (algumas delas reunidas na figura 20, no apêndice), interações ânion- $\pi$  – para as quais os sistemas foram propostos – não foram observadas. Como tais interações são consideradas fracas e os sistemas passíveis de estabelecer outros tipos de interação mais estabilizantes, estas são favorecidas. Assim, o reconhecimento de ânions se deu por meio de ligações de hidrogênio (*hb*) ou interação do tipo  $\sigma$ , e em alguns sistemas ambas as interações foram estabelecidas, conferindo estabilização de até  $-399,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Os resultados obtidos serão discutidos em detalhes a seguir.

### 5.2.1 Ligações de Hidrogênio

Um dos tipos de interação observada nos sistemas propostos foram ligações de hidrogênio entre ânions e os hidrogênios laterais dos ciclofanos (tanto das pontes etilênicas quanto ligados aos átomos do anel na posição  $\beta$ ). Estas foram estabelecidas com os ciclofanos **1** e **1c** frente a todos os 6 ânions estudados (com exceção de **1**- $\text{PO}_4^{3-}$ ), e para as interações com  $\text{BF}_4^-$  nos ciclofanos **3**, **6**, **6c** e **7**, exemplificadas nas figuras 20a e b, no apêndice). As análises de decomposição de energia revelam que estas interações conferem estabilização de aproximadamente 14 a  $51 \text{ kcal mol}^{-1}$  para os ligantes e de 23 a  $74 \text{ kcal mol}^{-1}$  para os complexos.

Estes ciclofanos que estabeleceram apenas ligações de hidrogênio apresentam elevada densidade eletrônica em seus anéis inorgânicos, corroborando com as áreas que tendem ao vermelho nas superfícies de potencial eletrostático (figuras 9 e 13). Uma vez que os ânions já apresentam elevada densidade eletrônica por estarem carregados negativamente, nos compostos **1**, **3**, **6** e **7**, as áreas onde a interação deixa de ser repulsiva vai de encontro com as áreas azuis sobre os átomos de H. Quanto a complexação, observa-se uma diminuição de potencial eletrostático na superfície dos ciclofanos, que torna os anéis superiores de **3** e **7** favoráveis a outros tipos de interação, mais estabilizantes. O mesmo não é observado para **1** e **6**, onde o íon tetrafluoroborato continua interagindo com os hidrogênios laterais. Isso é reflexo da habilidade que o átomo  $\beta$  tem em formar um complexo  $\sigma$ , que é uma interação mais estabilizante.

Em **1**, dificilmente o anel aromático terá sua aromaticidade interrompida a fim de formar uma interação  $\sigma$  com o ânion (isto ocorre apenas em **1**- $\text{PO}_4^{3-}$  devido à elevada estabilização que se dá, a ponto de suplantear a perda energética atribuída à perda da deslocalização eletrô-

nica do anel). Da mesma forma, interações  $\sigma$  com o átomo de N de **6** não são observadas, por implicarem em elevadas repulsões eletrônicas. Ainda em **6**, as ligações de hidrogênio são um pouco mais favoráveis se comparadas às de **1**, devido ao um aumento na polarização da ligação D–H que ocorre quando D = N, por ser mais eletronegativo que C, faz com que a ligação com o H tenha compartilhamento eletrônico ainda mais desigual, elevando a carga residual positiva sobre H, que acaba por interagir mais fortemente com A (este efeito é comprovado com as cargas NPA observadas nos átomos  $\beta$  de **1**, C, e **6**, N, serem respectivamente -0,20 e -1,05  $e$ , dados na tabela 2). De modo oposto, quando parte da densidade eletrônica de **3** e **7** é redirecionada para ser doada ao  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , a repulsão entre o anel superior e o íon seja minimizada, e o estabelecimento de complexos  $\sigma$  com orbitais parcialmente preenchidos híbridos ou puramente p de P e B são favorecidas.

Das análises NBO, as ligações de hidrogênio são caracterizadas pela interação atrativa entre um par isolado do ânion e orbitais  $\sigma^*$  de ligações  $\beta\text{--H}$ ,  $\text{C}\beta\text{--H}$ ,  $\text{Cb--H}$  e/ou  $\text{C'b--H}$  como ilustrado nas figuras 14a–d para **1**– $\text{Cl}^-$ .

As ligações de hidrogênio são consideradas interações coesivas **D–H**  $\cdots$  **A**, onde A e D apresentam cargas totais ou parciais negativas e H apresenta densidade de carga positiva devido às propriedades eletronegativas de D.

Realizando uma comparação entre as séries de ânions frente à **1**, a magnitude das energias de interação ( $\Delta E^{int}$ ) advindas da análise ETS-NOCV (dados referentes a tabela 6, no apêndice) decresce na ordem  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \approx \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{BF}_4^-$ . Neste caso, fixamos a natureza de **D–H**, e a variação se dá na natureza de **A**. A ordem observada apresenta dois efeitos distintos. Para  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , observa-se o efeito da carga de **A**. Os demais ânions têm suas ordens relacionadas à dureza do átomo que interage com H, sendo esta crescente na ordem  $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{O--NO}_2^- < \text{F--BF}_3^-$ . Este perfil condiz com a afirmação de que quanto maior a dureza de **A**, menor é a interação estabelecida com **D–H**.

As interações **1–X** que formaram ligações de hidrogênio apresentam predomínio do caráter orbital – variando entre 41,0 e 52,9%, exceto para o ânion  $\text{BF}_4^-$  que possui um caráter eletrostático. A importância do termo dispersivo para as contribuições estabilizantes da interação é mais expressivo nos íons  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . Uma vez que este termo está associado a interações dispersivas, que envolvem indução (como as de Van der Waals), tanto os momentos de dipolo como a distorção das nuvens eletrônicas destes ânions acabam por contribuir mais significativamente para o termo dispersivo, quando comparadas aos íons cloreto e brometo.

Ao observar a série análoga **1c**, o efeito da complexação pode ser avaliado. A complexação torna as interações mais estáveis. Todas as componentes da energia são sensíveis à carga, apresentando o dobro do valor médio entre os íons de carga -1. Por exemplo, a magnitude da energia de interação tem acréscimo de 23  $\text{kcal mol}^{-1}$  para sulfato e em média 9,6 para os demais ciclofanos. Da mesma forma, o termo de energia orbital torna-se em média 4,7  $\text{kcal mol}^{-1}$  mais estabilizante para os ânions monocarregados e 10,1  $\text{kcal mol}^{-1}$  para sulfato. O aumento mais significativo se dá no termo eletrostático, a ponto de torná-lo o caráter

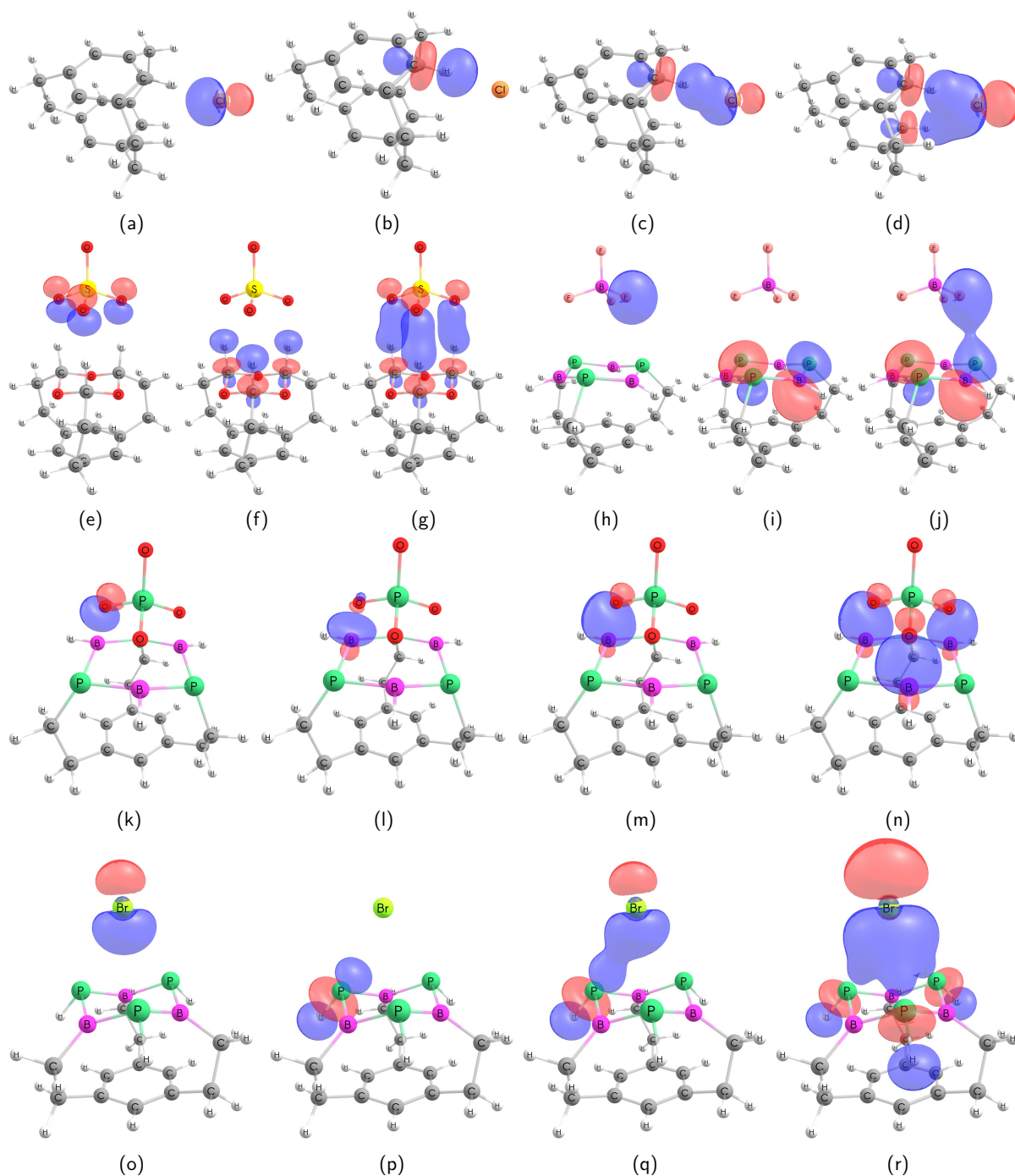


Figura 14: Interações atrativas entre NBOs nos sistemas **1**-Cl<sup>-</sup>, **4**-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, **9**-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, **9**-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, e **8**-Br<sup>-</sup>. Respectivamente, (a), (e), (h), (k) e (o) são NBOs doadores, (b), (f), (i), (l) e (p) NBOs aceptores e (c), (j), (m) e (q) são as interações resultantes entre os NBOs anteriores. (d), (g), (n) e (r) mostram simultaneamente todas as ocorrências de tal interação.

majoritário. Este acréscimo em estabilização segue o mesmo observado na energia de interação total (10 kcal mol<sup>-1</sup> para íons de carga -1 e 21,8 kcal mol<sup>-1</sup> para o ânion de carga -2). A estabilização concedida ao termo orbital devido a complexação é aproximadamente da mesma ordem da desestabilização advinda da repulsão de Pauli, entre elétrons de mesmo spin. Deste modo, a interação ser mais estabilizada durante a complexação pode ser atribuída ao termo

eletrostático.

Outro perfil que pode ser observado é, ao fixar a natureza de A com o íon tetrafluoroborato, e observar o comportamento que a energia de interação apresenta durante a variação de D em D–H. Nota-se que a magnitude destas interações decresce na seguinte ordem: 6c > 1c > 6 > 1 > 3 > 7. O fato de as duas maiores magnitudes estarem associadas aos ciclofanos complexados condizem com o efeito que a complexação tem sobre o termo eletrostático, como mencionado acima. Quanto aos demais compostos, pode-se confirmar o efeito da dureza de D sobre a interação D–H...A. A ordem decrescente da magnitude de interação explicitada acima está associada as ligações N–H, C–H, P–H e B–H interagentes, respectivamente de **6**, **1**, **3** e **7**. O aumento na dureza do átomo D provoca uma maior polarização da ligação D–H, tornando o H ainda mais eletrofílico, efeito que maximiza a interação com A, neste caso BF<sub>4</sub><sup>–</sup>, como mencionado anteriormente.

Dos canais de deformação de densidade,  $\Delta\rho_i$ , este tipo de interação se apresenta através de transferências de carga do ânion para os hidrogênios e flui através do ciclofano pela vizinhança de tal H, a depender da carga do ânion (figuras 21a e b, no apêndice) e corroborando com as transferências observadas no fragmento 2 da análise de cargas de Hirschfeld (nas tabelas 6, 7, 8 e 9, no apêndice).

Ainda envolvendo ligações de hidrogênio, há sistemas em que o ânion interage com os H dos anéis de 1,3,5-trioxano (**4**) e 1,3,5-tritiano (**5**), que estão voltados para cima e vão de encontro a direção na qual os ânions são colocados no início da otimização geométrica (exemplificada na figura 2). Estas interações se mantêm após a complexação, e os termos energéticos obtidos da análise de ETS-NOCV para **4c** e **5c** revelam que estas interações são sensíveis à complexação, assim como as descritas anteriormente. A estabilização conferida por estas interações pode variar de 11 à 46 kcal mol<sup>–1</sup> para os ligantes e 21 à 73 kcal mol<sup>–1</sup> para os complexos de ciclofanos (exemplificadas nas figuras 20c e d, no apêndice).

Nos ligantes **4** e **5**, elevadas são as densidades eletrônicas sobre os anéis inorgânicos, conferidas pelos átomos  $\beta$  O e S, respectivamente. Isto pode ser observado pelas áreas que tendem ao vermelho nas superfícies de potencial eletrostático (figura 9), e tornam as interações mais distantes e por conseguinte, mais fracas, a fim de minimizar a repulsão intereletrônica entre estas regiões e os ânions. As energias de interação total destes sistemas são de -11 à -46 kcal mol<sup>–1</sup> para os ligantes e -21 à -73 kcal mol<sup>–1</sup> para os complexos. Frente aos mesmos ânions, a magnitude de  $\Delta E^{int}$  de **4** é maior que **5** (exceto para o íon sulfato), e observa-se o efeito contrário após a complexação.

Como os ânions deverão manter-se a certa distância dos ligantes para que hajam interações estabilizantes estas são favorecidas com o maior número de hidrogênios envolvidos, devido ao efeito cooperativo entre as ligações de hidrogênio. A ordem da energia de interação é atribuída ao tamanho do anel inorgânico. Por S ser mais volumoso, o anel de 1,3,5-tritiano é consideravelmente maior que o de **4**, dificultando que o ânion X interaja com mais hidrogênios simultaneamente devido à distância. Ao contrário, o anel de 1,3,5-trioxano tem diâmetro

menor, permitindo que haja tanto uma maior quantidade de ligações H (nos casos com tetrafluoroborato e nitrato) e maior sobreposição entre orbitais interagentes (para cloreto e brometo). Isto pode ser observado pelos orbitais naturais de ligação envolvidos em interações atrativas entre pares isolados de X e orbitais  $\sigma^* \alpha\text{-H}$ , como ilustrados nas figuras 14e-g para **4**-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Com o íon sulfato, a magnitude energia de interação de **4** é menor que **5**. Apesar do caráter das interações ter predomínio orbital, este é mais pronunciado para **5**-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (54,8%, figura 20d, no apêndice). Outro fator que contribui para que a interação em **5** seja mais estabilizante está associado ao maior termo de repulsão de Pauli no sistema com **4**, causado ao estabelecer 3 ligações de hidrogênio com 1,94 Å de distância.

A complexação diminui a densidade eletrônica dos anéis superiores que estão frente ao ânion (e dos ligantes como um todo, ao comparar os mapas de potencial eletrostático das figuras 9 e 13), reduzindo o termo repulsivo. Deste modo, H e X ficam mais próximos, incrementando a magnitude da energia de interação. O caráter eletrostático mais pronunciado já esperado para os complexos **4c** e **5c** também é observado no ligante **4**. Já **5** estabelece ligações de hidrogênio com predomínio do caráter orbital.

Quando comparadas, as interações de X com **5c** são mais estabilizantes que em **4c**. Neste caso, torna-se pronunciado o efeito de  $\beta$  sobre a interação  $\beta\text{-D-H}\cdots\text{X}$ . Quando  $\beta$  é um elemento eletronegativo, a ligação  $\beta\text{-D}$  torna-se mais polarizada, e D, agora eletrodeficiente, mantém-se mais fortemente ligado a H. Então, estando H menos disponível, a ligação de hidrogênio é enfraquecida. Este efeito pode ser observado em **4c**, pois  $\beta$  é um átomo de oxigênio. De modo oposto, átomos como o S em **5c**, macios e não tão eletronegativos, doam densidade de carga ao átomo D, resultando em um H mais suscetível à ligação de hidrogênio. Estas observações condizem com os valores das cargas NPA sobre os átomos de C (átomo D da interação  $\beta\text{-D-H}\cdots\text{X}$ ) ser respectivamente 0,338 e -0,768 *e* para os ciclofanos **4c** e **5c** isolados (tabela 4).

Da mesma forma como as ligações de hidrogênio estabelecidas com as pontes de um ciclofano, a magnitude das energias de interação ( $\Delta E^{int}$ ) advindas da análise ETS-NOCV são dependentes da carga e dureza do ânion, decrescendo na ordem PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup>  $\approx$  Br<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> tanto para ligantes como complexos.

A ordem mencionada para  $\Delta E^{int}$  de diferentes ânions com um mesmo ciclofano também é observada quanto as cargas  $q_2$  de Hirschfeld (do fragmento 2, o ciclofano), uma vez que o decréscimo na transferência de carga do fragmento 1 (ânion) para o 2 é reflexo do aumento na dureza do fragmento 1 (ânion) que concentra sua densidade de carga para si. Para todas as ligações de hidrogênio discutidas acima, as cargas  $q_2$  dos ligantes variam de -0,05 *e* a -0,1 *e* para íons de carga -1, e de -0,2 *e* para sulfato. A complexação eleva pouco a quantidade de carga transferida, em até 0,04 *e*.

Os canais de deformação da densidade para as interações com **4** e **5** apresentam transferências de carga do ânion para os hidrogênios, que se propaga ao longo do ciclofano com maior ou menor intensidade, a depender da carga do ânion (como exemplificado nas figuras

21c e d, no apêndice) e corroborando com as transferências observadas no fragmento 2 da análise de cargas de Hirschfeld.

Um panorama geral das análises de decomposição de energia pode ser observado para os compostos **1**, **4** e **5**, bem como seus respectivos complexos nos gráficos da figura 15. As interações mais estabilizantes se dão com o ânion sulfato para estes 6 ciclofanos, e este efeito é atribuído ao aumento da carga do ânion. Quanto aos termos estabilizantes, o que possui a menor contribuição é o dispersivo. Para os ligantes, o predomínio é orbital para a interação com os ciclofanos **1** e **5**. Já em **4**, bem como os complexos destes três ciclofanos, o predomínio é do caráter eletrostático.

O efeito da complexação se dá tanto sobre os termos orbitais quanto eletrostáticos, mas neste último é mais significativo, chegando a modificar o caráter predominante (observando-se as linhas contínuas e tracejadas dos termos de energia orbital e eletrostático dos gráficos da figura 15). Sobre o termo dispersivo, o efeito da complexação é muito sutil. O aumento da magnitude destes termos estabilizantes também está associado à elevação do termo de repulsão de Pauli, uma vez que as interações, agora mais fortes e com fragmentos mais próximos, levam a um aumento da repulsão entre elétrons de mesmo spin.



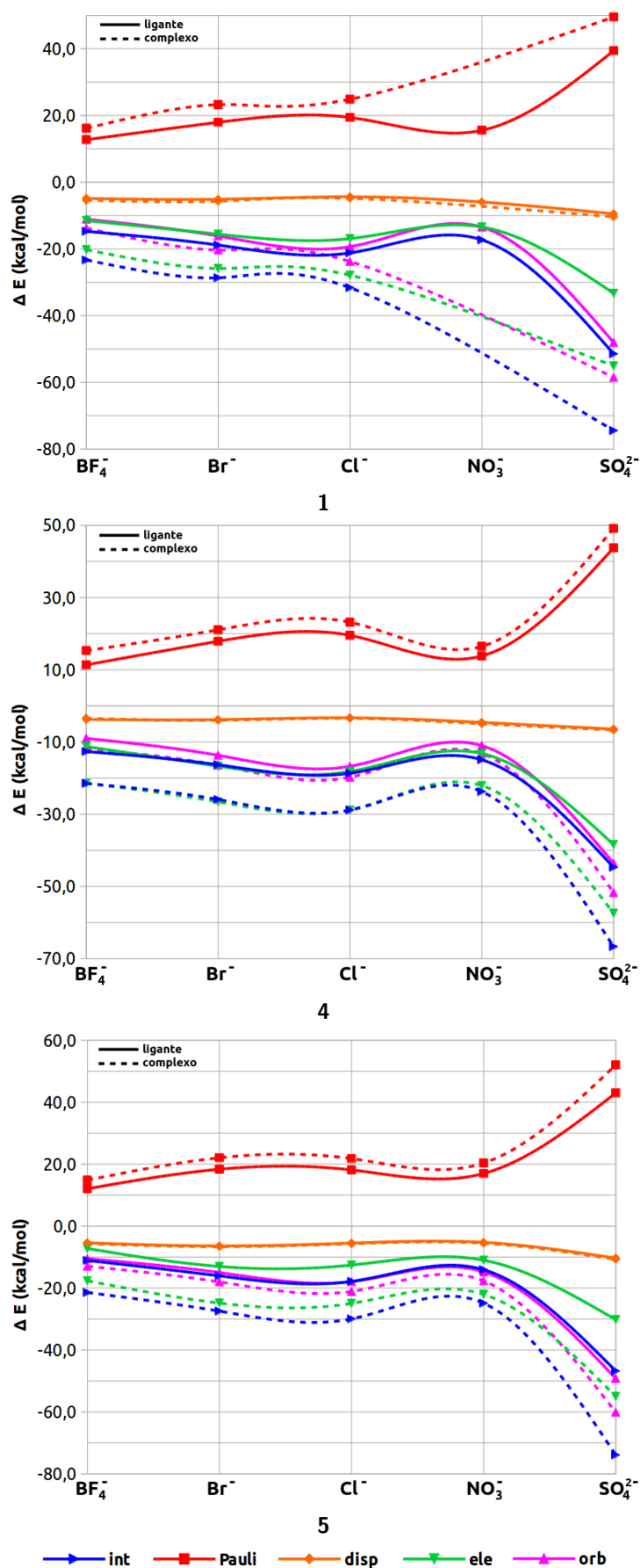


Figura 15: Termos energéticos resultantes da análise EDA-NOCV para as interações entre os ciclofanos **1**, **4** e **5** (linhas contínuas) e seus respectivos complexos (linhas tracejadas) com os íons  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 5.2.2 Interações $\sigma$

Um segundo tipo de interação estabelecida é a do tipo  $\sigma$ . Esta se dá entre orbitais p ou híbridos – antiligantes ou não, parcialmente preenchidos ou vazios de um átomo **A** (*aceitador*), e pares isolados de orbitais s, p ou híbridos de um (*doador*), **D**, como ilustrado na figura 16. O termo sigma é atribuído ao fato da sobreposição destes orbitais ocorrer frontalmente, da mesma forma como ligações sigma se dão e remetem à interações que acontecem entre ácidos e bases de Lewis.

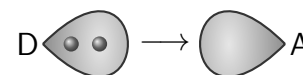


Figura 16: Representação esquemática de interações do tipo  $\sigma$

A formação de três complexos sigma simultâneos com X foi observada nos sistemas que envolvem **9** com fosfato e tetrafluoroborato, bem como **8** e **8c** com cloreto (figura 20e, no apêndice) e brometo.

As análises de NBO mostram diferentes orbitais envolvidos nestas interações. Em **9-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**, são observadas três doações partindo de orbitais p puros com ocupações de 1,61 *e* centrados nos oxigênios do ânion (figura 14k) para orbitais híbridos majoritariamente p (mas com certo caráter s, tornando-os levemente mais esféricos) dos átomos de B com ocupação de 0,42 *e* (figura 14l). Cada uma destas doações (figura 14m) apresenta energia de estabilização de segunda ordem ( $\Delta\epsilon_{ij}^{(2)}$ ) de 259 kcal mol<sup>-1</sup>.

Em oposição à interação de **9** com fosfato, **9-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** apresenta ( $\Delta\epsilon_{ij}^{(2)}$ ) inferiores à 0,6 kcal mol<sup>-1</sup> para cada interação (figura 14j). Os orbitais doadores são híbridos (majoritariamente s, e com pequeno caráter p) com ocupação de 1,99 *e* (figura 14h), enquanto os aceptores envolvem orbitais  $\pi^*$  da ligação P–B, de ocupação 0,29 *e* (figura 14i). A baixa estabilização observada está relacionada tanto à um menor recobrimento (um menor valor de **F**) e maior diferença de energia entre estes orbitais (maior valor de  $\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$ ), que influencia o valor de  $\Delta\epsilon_{ij}^{(2)}$  dado pela equação 9 (valores de **F** = 0,020 a.u. e  $\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$  = 0,80 a.u. para cada interações representada na figura 14j em **9-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**).

A análise NBO está em concordância com os valores de  $\Delta E^{int}$  obtidos da análise de decomposição de energia, de -328,38 kcal mol<sup>-1</sup> para **9-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**, que está entre as mais estabilizantes e -0,43 kcal mol<sup>-1</sup> para **9-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** (a interação mais fraca observada). Esta última apresenta um termo eletrostático de 4,61 kcal mol<sup>-1</sup>, que denota a repulsão entre a superfície do anel e os três F envolvidos. Tal contribuição repulsiva do termo  $\Delta E^{ele}$  é condizente com as cargas naturais negativas que ambos os átomos interagentes apresentam, de -0,226 para cada B e -0,55 para cada F (tabelas 2 e 5).

O segundo modo no qual três complexos  $\sigma$  são estabelecidos simultaneamente envolve orbitais p de ocupações 1,86 *e* dos íons cloreto ou brometo (figura 14o) e  $\sigma^*$  da ligação P–H do ciclofano **8** e **8c** (figura 14p), interagindo do lado oposto ao que seria estabelecido em

Tabela 5: Cargas naturais, q, nos átomos interagentes dos ânions, em *e*.

X	q
[F <sub>3</sub> B–F] <sup>-</sup>	-0,551
[Br] <sup>-</sup>	-1,000
[Cl] <sup>-</sup>	-1,000
[O <sub>2</sub> N–O] <sup>-</sup>	-0,538
[O <sub>3</sub> S–O] <sup>2-</sup>	-1,101
[O <sub>3</sub> P–O] <sup>3-</sup>	-1,336

uma ligação de hidrogênio (figura 14q). Os valores de  $\Delta\epsilon_{ij}^{(2)*}$  para cada interação com os íons brometo e cloreto é de, respectivamente, 2,56 e 3,53 kcal mol<sup>-1</sup> para **8** e 3,01 e 3,84 kcal mol<sup>-1</sup> para **8c**.

A maior estabilização ser advinda da interação com Cl<sup>-</sup>, como nos ciclofanos complexados, também é evidenciada nos termos de energia de interação da análise ETS-NOCV. Os valores de  $\Delta E^{int}$  nos sistemas ligante-Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup>, são respectivamente -11,86 e -15,17 kcal mol<sup>-1</sup>, e -21,53 e -25,44 kcal mol<sup>-1</sup> para o complexo.

A complexação eleva em aproximadamente 10 kcal mol<sup>-1</sup> a magnitude de  $\Delta E^{int}$ , e os complexos  $\sigma$  com cloretos são aproximadamente 4 kcal mol<sup>-1</sup> mais estabilizantes do que com brometo. A justificativa para esta sensibilidade ao ânion está associada ao recobrimento entre os orbitais doadores e aceptores ser maior nos sistemas com cloreto (**F** = 0,033 e 0,035 a.u., respectivamente **8** e **8c**) que brometo (**F** = 0,027 e 0,029, respectivamente **8** e **8c**, sendo a primeira interação ilustrada pela figura 10q).

Este efeito do recobrimento entre os NBOs interagentes é predominante para a maior estabilização observada no  $\Delta E^{int}$  obtido na análise de EDA-NOCV, apesar da diferença de energia entre os estados ser um pouco maior quando a interação de **8** e **8c** se dá com cloreto ( $\epsilon_{j^*} - \epsilon_i = 0,38$  a.u. para ligante e complexo) do que com brometo ( $\epsilon_{j^*} - \epsilon_i = 0,27$  e 0,34 a.u. para ligante e complexo).

Um efeito interessante da complexação é o estabelecimento de 2 complexos  $\sigma$  nos ciclofanos que, quando estão na forma de ligantes, estabelecem apenas 1. Isto é observado nos casos **6c**, **10c** e **11c** frente ao íon fosfato (figura 20f, no apêndice), **9c** e **10c** interagindo com sulfato (figura 20g, no apêndice), e apresentam energias de interação de -137 (**10c**) e -179 kcal mol<sup>-1</sup> (**9c**) para o ânion de carga 2- e de -371 à -399 kcal mol<sup>-1</sup> para o de carga 3- (sendo as maiores estabilizações conferidas aos sistemas).

Devido a complexação, a redução na densidade eletrônica do anel inorgânico minimiza a repulsão com o ânion, possibilitando modificações estruturais que deixam os átomos de B ainda mais acima do plano (além do que já é favorecido pelo ângulo diedral original destes anéis inorgânicos, de valores superiores à 22°). Deste modo é favorecida a interação entre dois oxigênios dos ânions e boros do anel.

As ordens de ligação dos complexos variam de 0,61 à 0,81, denotando um elevado caráter covalente por tenderem à 1,0. Esta covalência também é notada no predomínio do caráter orbital advinda da análise de decomposição de energia. A estabilização conferida nas interações com sulfato é menor do que as com fosfato, e este efeito é devido a carga do ânion.

Boa parte das interações estabelecidas se deu através de apenas um complexo  $\sigma$ , que são observadas entre a maioria dos ânions nos sistemas **2**, **3**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** e **11**, bem como seus respectivos complexos.

Quanto a natureza dos orbitais envolvidos na interação, estes coincidem aos discutidos anteriormente para os casos onde há um maior número de ocorrências desta interação.

De modo a observar o perfil geral das interações, foram construídos os gráficos das figuras

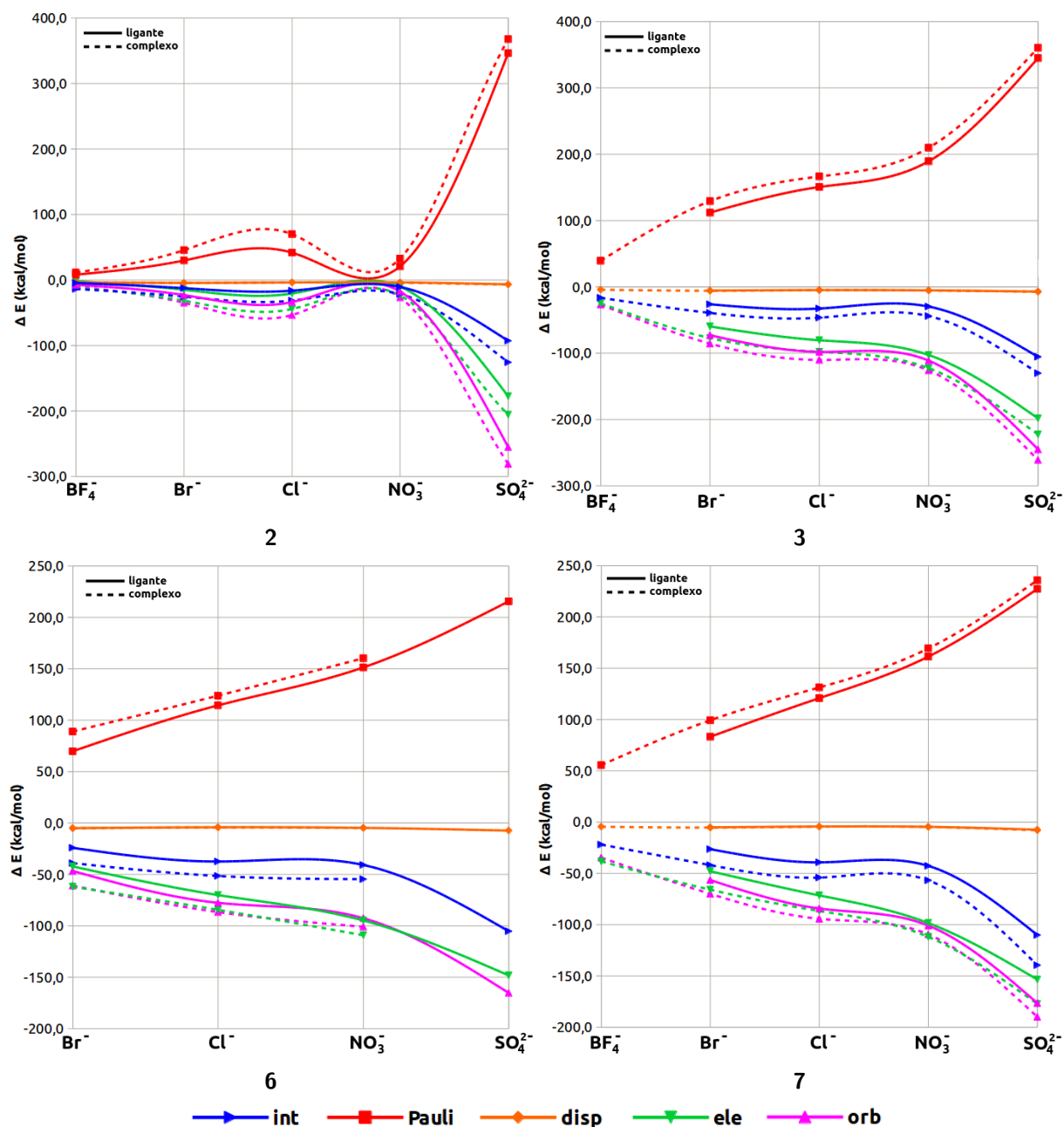


Figura 17: Termos energéticos resultantes da análise EDA-NOCV para as interações entre os ciclofanos **2**, **3**, **6** e **7** (linhas contínuas) e seus respectivos complexos (linhas tracejadas) com os íons  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

17 e 18 – os ânions e ciclofanos que não se encontram nos gráficos não estabelecem apenas um complexo  $\sigma$ , exceto  $2\text{c-PO}_4^{3-}$  (figura 20h, no apêndice). Este possui a menor energia de interação da série (e consequentemente, maior estabilização conferida),  $-244,77 \text{ kcal mol}^{-1}$ , enquanto para os demais, este termo de energia pode variar entre  $-4$  e  $-160 \text{ kcal mol}^{-1}$  para os ligantes e  $-13$  à  $-179 \text{ kcal mol}^{-1}$  para os complexos. A influência do ânion para a energia de interação total é notável, já que o íon sulfato apresenta as interações mais estabilizantes nos demais compostos. O efeito da carga para uma maior estabilização dos sistemas também foi evidenciado, como nos sistemas interagentes discutidos anteriormente.

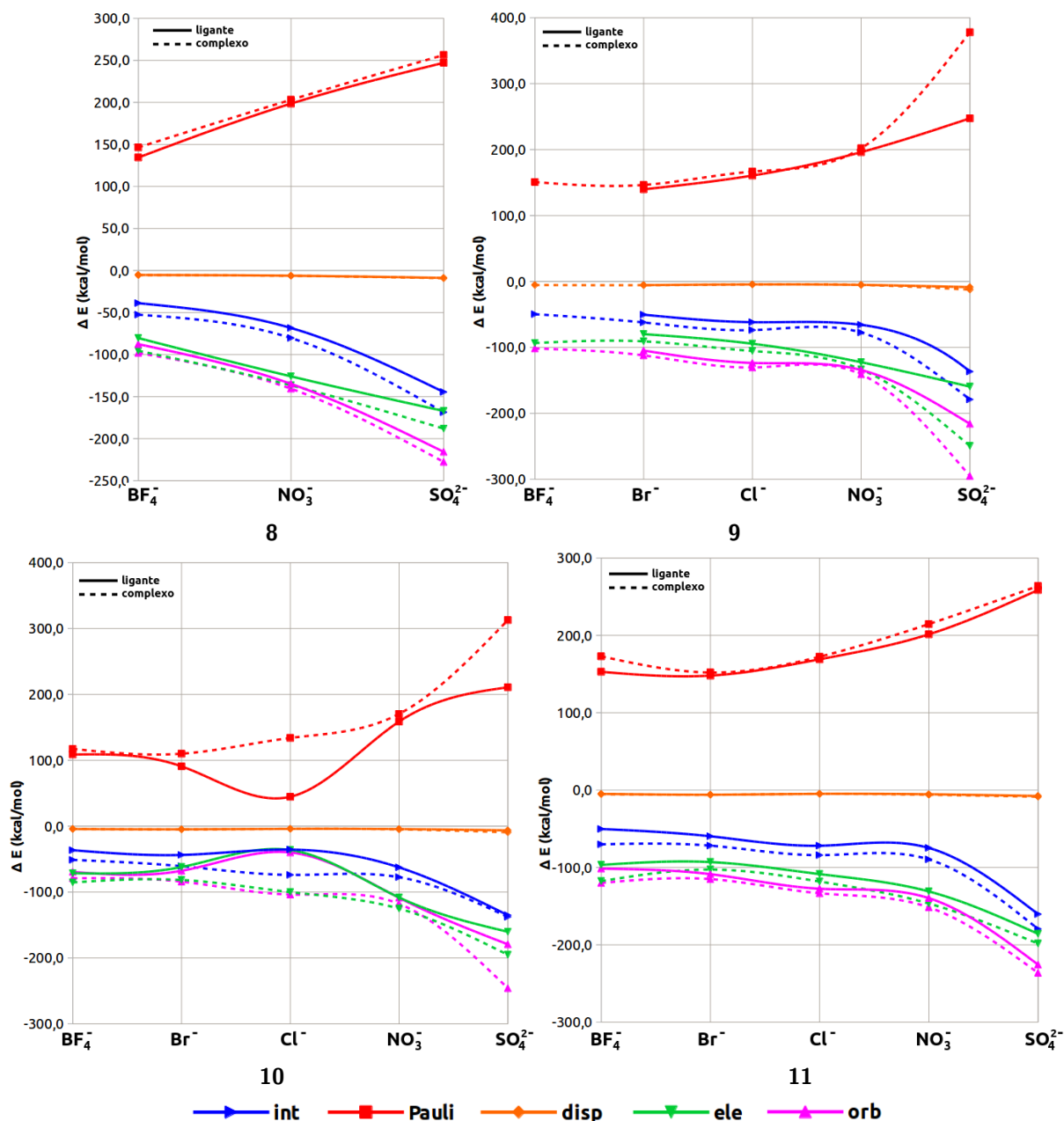


Figura 18: Termos energéticos resultantes da análise EDA-NOCV para as interações entre os ciclofanos **8–11** (linhas contínuas) e seus respectivos complexos (linhas tracejadas) com os íons  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Observa-se nas figuras 17 e 18 que a contribuição energética do termo de dispersão é pequeno e bem uniforme ao longo desta série de compostos, e de fato, estas tendem a valores de no máximo  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  de estabilização.

Para todos os ciclofanos apresentados nas figuras 17 e 18, as energias de interação apresentam magnitudes próximas entre os ciclofanos de carga -1, e tornam-se mais estabilizantes com sulfato, devido ao aumento da carga.

O caráter predominante é o orbital entre todos os ligantes desta série (**2,3, 6–11**), exceto para os sistemas **6–NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** e **10–BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**, onde o predomínio é eletrostático, mas as contribuições

orbital e eletrostática são muito próximas, variando menos que 1%.

O predomínio do caráter orbital é mantido após a complexação do ciclofano (diferentemente do observado quando as interações são ligações de hidrogênio), exceto em **2c**, **7c** e **10c** frente à  $\text{BF}_4^-$ , **7c** e **10c** frente à  $\text{NO}_3^-$  e **6c**– $\text{NO}_3^-$ . Nestas exceções, as contribuições orbitais e eletrostáticas também se mostraram muito próximas, variando no máximo 6%.

Outro efeito significativo é a estabilização adquirida devido a complexação (série azul, linhas contínuas e tracejadas). Este comportamento corrobora com o aumento das ordens de ligação de Wiberg entre os átomos que forma a interação  $\sigma$  e encurtamento destas distâncias (tabela 10, no apêndice). Assim, a complexação provoca um aumento desta sobreposição frontal, e consecutivamente o grau de covalência, por apresentar valores que tendem ainda mais à 1,0. Este aumento das ordens de ligação também está em concordância com o aumento da estabilização advinda do termo orbital, que é observada para todos os casos. Vale ressaltar o aumento do termo de repulsão de Pauli associado à esta estabilização orbital, uma vez que o sistema complexado apresenta ainda mais elétrons, aumentando o termo repulsivo entre eles, bem como pelo sistema estar mais próximo e fortemente conectado.

### 5.2.3 Cooperação entre Interações $\sigma$ e Ligações de Hidrogênio

A cooperação entre interações  $\sigma$  e ligações de hidrogênio são observadas nos ânions com mais de um átomo passível de interação, e são favorecidas quando há uma redução na densidade de cargas na superfície do anel inorgânico (efeito da complexação já mencionado anteriormente). Para que ambas as interações aconteçam, se faz necessária a compatibilidade entre o tamanho do ânion e dos anéis inorgânicos, permitindo o recobrimento frontal que o complexo  $\sigma$  necessita, e que os demais átomos do ânion consigam interagir com os hidrogênios vizinhos. Esta cooperação de interações com naturezas diferentes confere ainda mais estabilização para a energia de interação total.

A ocorrência de uma interação  $\sigma$  e uma ligação de hidrogênio é observada nos ciclofanos **2** e **2c** para o íon nitrato (figura 20i, no apêndice), **6c** para sulfato (figura 20j, no apêndice) e **2**, **6** e **10** com ânion fosfato (figura 20k, no apêndice). As energias de interação apresentam três faixas que correspondem à natureza, e principalmente carga do ânion. As menos estabilizadoras se dão com o íon nitrato, de 10,6 (**2**) e 21,4 kcal mol<sup>-1</sup> (**2c**), seguidas da interação **6c**-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (132,8 kcal mol<sup>-1</sup> de estabilização), e com fosfato, de 199,3 à 237,8 kcal mol<sup>-1</sup>. As ordens de ligação dos complexos  $\sigma$  também crescem com o aumento da estabilização, com valores médios de 0,10, 0,72 e 0,89 com os ânions nitrato, sulfato e fosfato, respectivamente (tabela 10, no apêndice).

Já o estabelecimento de duas ligações de hidrogênio e um complexo  $\sigma$  foi evidenciado em **1** e **7c**-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (figura 20l, no apêndice), com respectivas energias de interação de -161,6 e -365,6 kcal mol<sup>-1</sup>, mostrando o grande efeito que a natureza do ciclofano, e principalmente seu sistema  $\pi$  tem sobre a interação estabelecida. Ambas apresentam valores superiores à 1,0 em seus índices de ligação, o que caracteriza o estabelecimento de uma ligação covalente ciclofano-ânion.

Os resultados indicam que as interações são dependentes da natureza dos ânions e ciclofanos envolvidos. A evidência do efeito da carga do íon no aumento da estabilização do sistema, acompanhado também de um aumento da transferência de carga no sentido ânion-ciclofano.

A complexação aumenta a estabilização em todas as interações analisadas. Este efeito pode ser justificado por dois fatores. A complexação do ciclofano leva à um aumento na quantidade de núcleos no sistema, que ao interagir entre si geram novos estados ocupados de baixa energia e estados virtuais de mais alta energia. Estes estados virtuais estão envolvidos nas interações posteriores com ânions, e a diminuição na diferença energética dos estados envolvidos nas interações complexo de Nc-X influem no aumento da estabilização alcançada.

Já o efeito notado no termo eletrostático das interações pode ser atribuído à diminuição da densidade de carga ao longo do ciclofano, como observados ao comparar as figuras 9 e 13. Isto é o reflexo da redistribuição da densidade eletrônica pelo seu direcionamento à face externa do anel aromático que foi complexado. Assim, a diminuição da repulsão de cargas entre os fragmentos interagentes é comprovada pelo aumento da estabilização do termo eletrostático.

Na figura 19 é possível observar o perfil de transferência de carga do fragmento 1 (ânion) para o 2 (ciclofano), através da análise das cargas de Hirschfeld. O ânion fosfato realiza as maiores transferências de carga, tanto com ligantes como ciclofanos complexados, chegando a transferir carga de 1,1 *e* para o ciclofano **11c**. Com sulfato, a carga encontrada nos ciclofanos após o estabelecimento das interações chegam a aproximadamente 0,7 *e*. Os demais ânions com carga -1 chegam a transferir 0,4 *e* aos ciclofanos, variando conforme a natureza da interação estabelecida e do ânion.

Quando apenas ligações de hidrogênio são observadas, os ligantes e complexos apresentam, respectivamente, cargas de até 0,11 e 0,12 *e* para os ânions de carga -1, e 0,21 e 0,25 para sulfato. Há significativa elevação na quantidade de carga transferida pelo ânion quando complexos  $\sigma$  são formados, de até 1,1 *e*, a depender do ciclofano envolvido.

Assim, além de os ânions mais carregados injetarem mais carga nos ciclofanos, tanto a complexação com  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  quanto a formação de interações do tipo  $\sigma$  maximizam este efeito de transferência de carga.



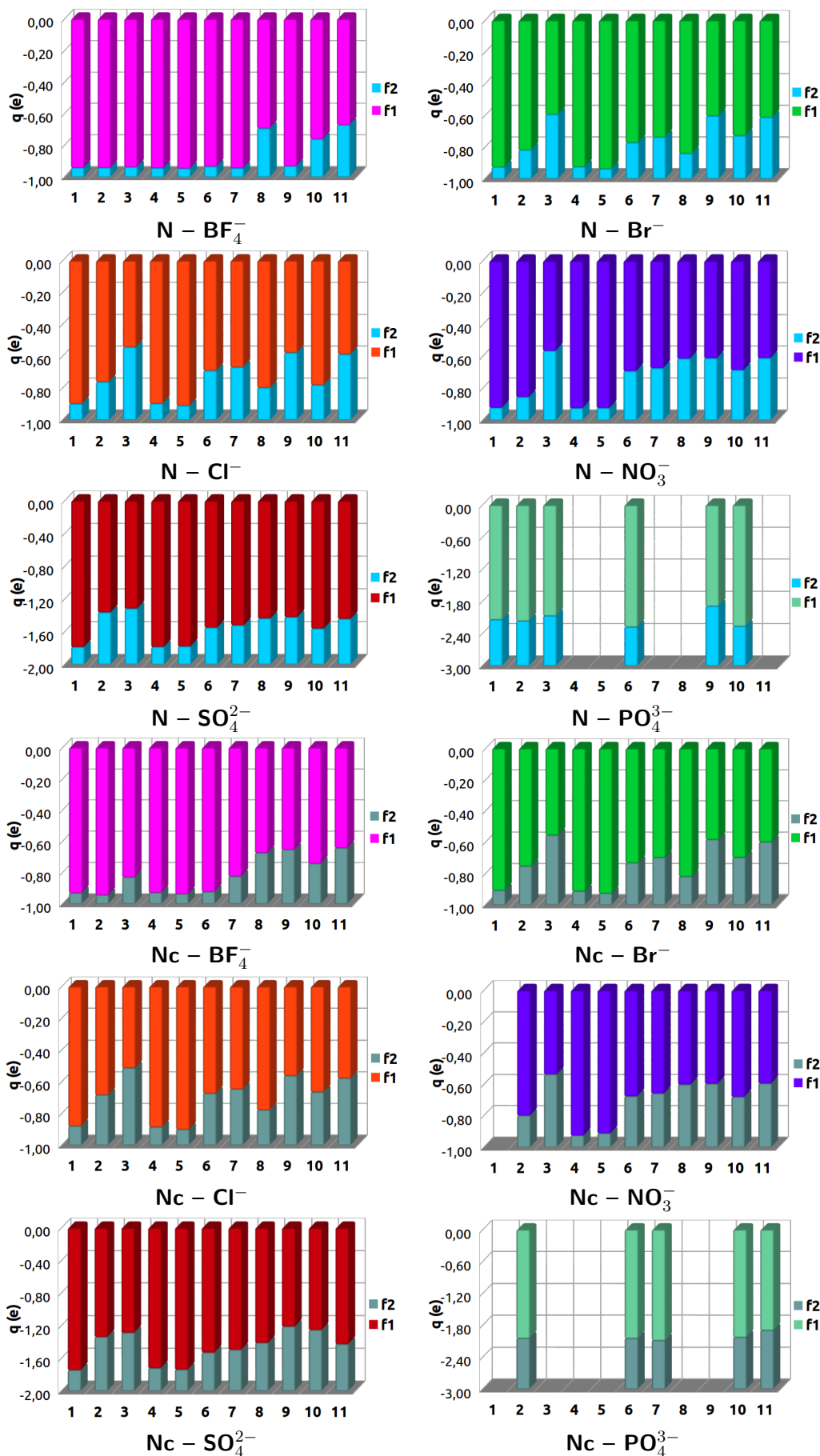


Figura 19: Cargas de Hirschfeld dos fragmentos f1 (ânion) e f2 (ciclofano), para os ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  frente os ligantes 1–11 e complexos de ciclofano 1c–11c.

## 6 Conclusões

A natureza dos ligantes, e suas estruturas eletrônicas são significativamente modificadas ao longo da série de ciclofanos propostos com um anel superior inorgânico. A complexação promove uma redistribuição da densidade eletrônica, a fim de ser estabelecido o complexo com  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

Partindo-se de posições que promoveriam o estabelecimento de interações ânion- $\pi$ , os sistemas foram otimizados frente aos ânions, e houve o reconhecimento destes. No entanto, as interações foram apenas do tipo  $\sigma$  e/ou ligações de hidrogênio.

As áreas os mapas de potencial eletrostático nas quais os ânions estabelecem interações coincidem com as áreas onde o potencial eletrostático é mais positivo (azuis), que correspondem às áreas de menor densidade eletrônica.

As energias de interação variam de -0,43 a -399,20 kcal mol<sup>-1</sup>, e são dependentes tanto da natureza (dureza) e carga do ânion quanto dos ciclofanos, além de sofrer efeito da complexação e do aumento da carga do ânion.

Os ciclofanos **1**, **4** e **5**, bem como seus respectivos complexos realizam apenas ligações de hidrogênio (exceto **1**- $\text{PO}_4^{3-}$ ), com valores de  $\Delta E^{int}$  de até -51 e -74 kcal mol<sup>-1</sup>, para ligantes e complexos, respectivamente. Estas interações, em sua maioria, apresentam caráter orbital para os ligantes e este torna-se eletrostático para as interações complexo-ânion.

As interações do tipo  $\sigma$  evidenciadas tiveram de uma a três ocorrências, sendo estas as interações que conferem as maiores estabilizações. Em geral, estas apresentam predomínio do caráter orbital tanto para ligantes quanto para complexos.

Os ânions nitrato, sulfato e fosfato permitem a formação de interações do tipo  $\sigma$  e ligações de hidrogênio simultaneamente, sendo observados para os ciclofanos **2** e **2c** com nitrato, **6c** com sulfato e **2**, **6** e **10** com fosfato, com energias de interação de até -237,8 kcal mol<sup>-1</sup>, e predomínio do caráter orbital.

As análises de NBO foram úteis para compreender a natureza das interações observadas, que se dá entre pares isolados do ânion e orbitais  $\sigma^*\text{D-H}$  do ciclofano (onde D pode ser tanto um átomo  $\alpha$ ,  $\beta$  e até mesmo cabeça de ponte) para as ligações e hidrogênio. Já as interações do tipo  $\sigma$  envolvem pares isolados do ânion e orbitais semipreenchidos ou antiligantes do ciclofano.

A transferência de carga do ânion para o ciclofano, que pode ser observada pelos valores de carga de Hirschfeld, aumenta com o aumento da carga do ânion, apesar das variações devido a natureza do ciclofano envolvido, chegando a doações de até -1,1 e de carga do ânion ao ciclofano.

Com exceção de **1**, os demais ciclofanos estudados não possuem dados cristalográficos ou artigos que reportem sua síntese. Este trabalho fomenta o interesse em tentar sintetizá-los, uma vez que apresentam capacidade de reconhecer ânions em várias faixas de magnitude de interação.

Além disso é importante salientar que se tivessem estruturas cristalina determinadas para todos esses compostos estudados, permitindo considerar os contra-íons presentes em suas redes cristalinas, provavelmente um maior número de interações com o ânion poderiam ser observadas, uma vez que os contra-íons da rede cristalina polarizam ainda mais a densidade eletrônica do ciclofano, tornando-os ainda mais seletivos a um dado tipo de interação.

## 5 Referências Bibliográficas

- [1] Atwood, J.; Steed, J. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; M. Dekker, 2004.
- [2] Scheiner, S. *Noncovalent Forces*; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; Springer International Publishing, 2015.
- [3] Ariga, K.; Kunitake, T. *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications: Advanced Textbook*; Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [4] Frontera, A.; Gamez, P.; Mascal, M.; Mooibroek, T. J.; Reedijk, J. *Angew. Chem. Int.* **2011**, *50*, 9564.
- [5] Robertazzi, A.; Krull, F.; Knapp, E.-W.; Gamez, P. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3293.
- [6] Chifotides, H. T.; Dunbar, K. R. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 894–906.
- [7] Salonen, L. M.; Ellermann, M.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808–4842.
- [8] Garau, C.; Frontera, A.; Quiñero, D.; Ballester, P.; Costa, A.; Deyà, P. M. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1344–1348.
- [9] Mareda, J.; Matile, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 28–37.
- [10] Chifotides, H. T.; Giles, I. D.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3039–3055.
- [11] Giles, I. D.; Chifotides, H. T.; Shatruk, M.; Dunbar, K. R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12604–12606.
- [12] Smulders, M. M. J.; Riddell, I. A.; Browne, C.; Nitschke, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728–1754.
- [13] Mason, C. *Biology of Freshwater Pollution*; Prentice Hall, 2002.
- [14] Gymer, R. *Chemistry: an ecological approach*; Harper & Row, 1973.
- [15] Frontera, A.; Quiñero, D.; Deyà, P. M. *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 440.
- [16] Gamez, P.; Mooibroek, T. J.; Teat, S. J.; Reedijk, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 435–444.
- [17] Caramori, G. F.; Galembeck, S. E. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 1705.
- [18] Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*.
- [19] Pellegrin, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1899**, *18*, 457–465.
- [20] Brown, C.; Farthing, A. C. *Nature* **1949**, *164*, 915–916.
- [21] Gleiter, R.; Hopf, H. *Modern Cyclophane Chemistry*; Wiley, 2006.
- [22] Vögtle, F.; Neumann, P. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5873.
- [23] Keehn, P.; Rosenfeld, S. *Cyclophanes*; Organic chemistry v. 2; Academic Press Inc, 1983.
- [24] Boekelheide, V.; Hollins, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3512–3513.
- [25] Boekelheide, V.; Hollins, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3201–3208.
- [26] Henseler, D.; Hohlneicher, G. *J. Mol. Struct. - THEOCHEM* **2000**, *497*, 145–156.
- [27] Caramori, G.; Galembeck, S. E.; Laali, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3242.
- [28] Caramori, G. F.; Garcia, L. C.; Andrada, D. M.; Frenking, G. *Organometallics* **2014**, *33*, 2301.
- [29] Keehn, P.; Rosenfeld, S. *Cyclophanes*; Organic chemistry v. 1; Academic Press Inc, 1983.
- [30] Murakami, Y. *J. Incl. Phenom.* **1984**, *2*, 35–47.

- [31] Ernst, L.; Boekelheide, V.; Hopf, H. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 669–676.
- [32] Dodziuk, H.; Ostrowski, M.; Ruud, K.; Jazwinski, J.; Hopf, H.; Kozminski, W. *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 407–414.
- [33] Caramori, G. F.; Galembeck, S. E. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 11784.
- [34] Hanson, A. *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, *9*, 1243.
- [35] McMurry, J. *Organic Chemistry*; Cengage Learning, 2011.
- [36] Papoyan, G. A.; Butin, K. P.; Hoffmann, R.; Rozenberg, V. I. *Russ. Chem. B+* **1998**, *47*, 153–159.
- [37] Bachrach, S. M. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2396–2401.
- [38] Lahann, J.; Höcker, H.; Langer, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 726–728.
- [39] Lara, K. O.; Godoy-Alcántar, C.; Rivera, I. L.; Eliseev, A. V.; Yatsimirsky, A. K. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 453–462.
- [40] Mascal, M.; Armstrong, A.; Bartberger, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6274–6276.
- [41] Bauza, A.; Quinonero, D.; Deya, P. M.; Fontera, A. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *530*, 145 – 150.
- [42] Giese, M.; Albrecht, M.; Rissanen, K. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8867–8895.
- [43] Quinonero, D.; Garau, C.; Rotger, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389–3392.
- [44] Mascal, M.; Armstrong, A.; Bartberger, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6274–6276.
- [45] Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8593–8598.
- [46] Zhao, Y.; Beuchat, C.; Domoto, Y.; Gajewy, J.; Wilson, A.; Mareda, J.; Sakai, N.; Matile, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2101–2111.
- [47] Vilar, R., Ed. *Recognition of Anions*; Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [48] Moss, B. *Chem. Ind* **1996**, 407–411.
- [49] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [50] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [51] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [52] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [53] Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [54] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [55] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Comp. Chem.* **2010**, *132*.
- [56] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *J. Comp. Chem.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [57] Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [58] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [59] GAMESS Homepage. <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>, 2008.

- [60] Gordon, M. W., M. S.; Schmidt **2005**, 1167–1189.
- [61] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 962–975.
- [62] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.
- [63] von Hopffgarten, M.; Frenking, G. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, 2, 43–62.
- [64] Phipps, M. J. S.; Fox, T.; Tautermann, C. S.; Skylaris, C.-K. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 3177–3211.
- [65] Su, P.; Li, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 014102.
- [66] Frenking, G.; Bickelhaupt, F. M. *Fundamental Aspects of Chemical Bonding*; Wiley-Blackwell, 2014; pp 121–157.
- [67] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, 2, 1–42.
- [68] Lee, L. P.; Cole, D. J.; Payne, M. C.; Skylaris, C.-K. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 429–444.
- [69] Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1736.

## 8 Apêndice

Tabela 6: Tipo da interação N–X estabelecida ( $N = 1-5$ ), seus termos energéticos da análise ETS-NOCV ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e porcentagens das interações estabilizantes em parênteses. Cargas de Hirschfeld para dos fragmentos f1 (ânion) e f2 (ciclofano).  $\sigma$  denota a formação de interação do tipo  $\sigma$  e  $hb$  ligação de hidrogênio.

X	$\text{BF}_4^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>1–X</b>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	$\sigma, hb$
$\Delta E^{int}$	–14,74	–18,86	–21,20	–17,29	–51,46	–161,60
$\Delta E^{Pauli}$	12,73	17,96	19,40	15,55	39,42	470,73
$\Delta E^{disp}$	–4,86 (17,7%)	–5,11 (13,9%)	–4,38 (10,8%)	–5,94 (18,1%)	–9,48 (10,4%)	–8,99 ( 1,4%)
$\Delta E^{ele}$	–11,50 (41,9%)	–15,58 (42,3%)	–16,91 (41,6%)	–13,42 (40,9%)	–33,31 (36,7%)	–237,26 (37,5%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–11,10 (40,4%)	–16,13 (43,8%)	–19,33 (47,6%)	–13,47 (41,0%)	–48,08 (52,9%)	–386,07 (61,1%)
$q_1$	–0,942	–0,927	–0,899	–0,922	–1,787	–2,139
$q_2$	–0,058	–0,073	–0,101	–0,078	–0,213	–0,861
<b>2–X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma, hb$	$\sigma$	$\sigma, hb$
$\Delta E^{int}$	–4,48	–12,43	–16,26	–10,63	–92,85	–199,35
$\Delta E^{Pauli}$	8,14	29,83	41,76	20,78	346,50	482,11
$\Delta E^{disp}$	–3,61 (28,6%)	–4,32 (10,2%)	–3,71 ( 6,4%)	–3,65 (11,6%)	–6,66 ( 1,5%)	–6,60 ( 1,0%)
$\Delta E^{ele}$	–1,67 (13,2%)	–14,95 (35,4%)	–20,59 (35,5%)	–10,16 (32,3%)	–177,49 (40,4%)	–258,94 (38,0%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–7,34 (58,2%)	–22,98 (54,4%)	–33,72 (58,1%)	–17,60 (56,0%)	–255,20 (58,1%)	–415,91 (61,0%)
$q_1$	–0,963	–0,819	–0,761	–0,854	–1,364	–2,160
$q_2$	–0,037	–0,181	–0,239	–0,146	0,636	–0,840
<b>3–X</b>	<i>hb</i>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma, hb$
$\Delta E^{int}$	–13,42	–26,20	–32,67	–29,67	–105,47	–210,59
$\Delta E^{Pauli}$	12,97	111,97	150,62	189,42	344,91	481,04
$\Delta E^{disp}$	–4,67 (17,7%)	–5,61 ( 4,1%)	–4,79 ( 2,6%)	–5,23 ( 2,4%)	–7,09 ( 1,6%)	–7,98 ( 1,2%)
$\Delta E^{ele}$	–9,82 (37,2%)	–59,63 (43,2%)	–80,46 (43,9%)	–102,71 (46,9%)	–198,29 (44,0%)	–287,35 (41,5%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–11,89 (45,1%)	–72,92 (52,8%)	–98,04 (53,5%)	–111,15 (50,7%)	–244,99 (54,4%)	–396,30 (57,3%)
$q_1$	–0,938	–0,594	–0,542	–0,564	–1,316	–2,066
$q_2$	–0,062	–0,406	–0,458	–0,436	–0,684	–0,934
<b>4–X</b>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	
$\Delta E^{int}$	–12,64	–16,31	–18,66	–14,93	–44,72	
$\Delta E^{Pauli}$	11,36	17,89	19,53	13,82	43,76	
$\Delta E^{disp}$	–3,76 (15,7%)	–3,80 (11,1%)	–3,30 ( 8,6%)	–4,58 (15,9%)	–6,43 ( 7,3%)	
$\Delta E^{ele}$	–11,25 (46,9%)	–16,71 (48,9%)	–18,16 (47,5%)	–13,17 (45,8%)	–38,44 (43,4%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–8,99 (37,5%)	–13,69 (40,0%)	–16,74 (43,8%)	–11,00 (38,3%)	–43,60 (49,3%)	
$q_1$	–0,945	–0,925	–0,898	–0,924	–1,787	
$q_2$	–0,055	–0,075	–0,102	–0,076	–0,213	
<b>5–X</b>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	
$\Delta E^{int}$	–11,09	–16,08	–17,86	–14,08	–46,76	
$\Delta E^{Pauli}$	12,05	18,36	18,13	16,98	42,98	
$\Delta E^{disp}$	–5,40 (23,3%)	–6,41 (18,6%)	–5,49 (15,3%)	–5,26 (16,9%)	–10,34 (11,5%)	
$\Delta E^{ele}$	–7,23 (31,2%)	–13,04 (37,9%)	–12,58 (35,0%)	–11,02 (35,5%)	–30,22 (33,7%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–10,52 (45,4%)	–14,99 (43,5%)	–17,92 (49,8%)	–14,78 (47,6%)	–49,18 (54,8%)	
$q_1$	–0,947	–0,938	–0,910	–0,923	–1,780	
$q_2$	–0,053	–0,062	–0,090	–0,077	–0,220	

Tabela 7: Tipo da interação N–X estabelecida (N = **6–11**), seus termos energéticos da análise ETS-NOCV (kcal mol<sup>−1</sup>) e porcentagens das interações estabilizantes em parênteses. Cargas de Hirschfeld para dos fragmentos f1 (ânion) e f2 (ciclofano).  $\sigma$  denota a formação de interação do tipo  $\sigma$  e *hb* ligação de hidrogênio.

X	BF <sub>4</sub> <sup>−</sup>	Br <sup>−</sup>	Cl <sup>−</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>−</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3−</sup>
<b>6–X</b>	<i>hb</i>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$ , <i>hb</i>
$\Delta E^{int}$	−17,16	−24,13	−37,47	−40,80	−105,27	−205,76
$\Delta E^{Pauli}$	15,21	69,78	114,41	151,32	215,63	281,61
$\Delta E^{disp}$	−4,85 (15,0%)	−4,98 ( 5,3%)	−4,18 ( 2,8%)	−4,75 ( 2,5%)	−7,38 ( 2,3%)	−7,95 ( 1,6%)
$\Delta E^{ele}$	−14,78 (45,7%)	−42,26 (45,0%)	−70,07 (46,1%)	−94,79 (49,3%)	−148,24 (46,2%)	−218,18 (44,8%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	−12,73 (39,3%)	−46,67 (49,7%)	−77,64 (51,1%)	−92,59 (48,2%)	−165,27 (51,5%)	−261,23 (53,6%)
q <sub>1</sub>	−0,934	−0,773	−0,690	−0,691	−1,550	−2,275
q <sub>2</sub>	−0,066	−0,227	−0,310	−0,309	−0,450	−0,725
<b>7–X</b>	<i>hb</i>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	
$\Delta E^{int}$	−12,24	−26,39	−39,27	−42,70	−110,13	
$\Delta E^{Pauli}$	11,60	83,17	120,80	161,30	227,29	
$\Delta E^{disp}$	−4,23 (17,7%)	−5,16 ( 4,7%)	−4,33 ( 2,7%)	−4,65 ( 2,3%)	−7,44 ( 2,2%)	
$\Delta E^{ele}$	−9,24 (38,8%)	−47,90 (43,7%)	−71,47 (44,6%)	−98,42 (48,2%)	−153,50 (45,5%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	−10,37 (43,5%)	−56,50 (51,6%)	−84,27 (52,6%)	−100,93 (49,5%)	−176,48 (52,3%)	
q <sub>1</sub>	−0,945	−0,737	−0,668	−0,673	−1,521	
q <sub>2</sub>	−0,054	−0,263	−0,332	−0,327	−0,479	
<b>8–X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	
$\Delta E^{int}$	−38,83	−11,86	−15,17	−68,34	−144,52	
$\Delta E^{Pauli}$	134,42	34,82	42,53	198,53	247,10	
$\Delta E^{disp}$	−5,29 ( 3,1%)	−6,67 (14,3%)	−5,90 (10,2%)	−6,16 ( 2,3%)	−8,81 ( 2,2%)	
$\Delta E^{ele}$	−80,36 (46,4%)	−14,04 (30,1%)	−18,22 (31,6%)	−125,90 (47,2%)	−167,06 (42,7%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	−87,59 (50,6%)	−25,97 (55,6%)	−33,58 (58,2%)	−134,81 (50,5%)	−215,75 (55,1%)	
q <sub>1</sub>	−0,692	−0,841	−0,797	−0,612	−1,437	
q <sub>2</sub>	−0,308	−0,159	−0,203	−0,388	−0,563	
<b>9–X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
$\Delta E^{int}$	−0,43	−50,35	−61,75	−65,74	−136,59	−328,38
$\Delta E^{Pauli}$	11,23	139,74	160,62	196,10	247,41	631,80
$\Delta E^{disp}$	−5,43 (33,4%)	−5,52 ( 2,9%)	−4,46 ( 2,0%)	−5,16 ( 2,0%)	−8,61 ( 2,2%)	−13,83 ( 1,4%)
$\Delta E^{ele}$	4,61	−79,82 (42,0%)	−94,37 (42,4%)	−122,43 (46,8%)	−159,47 (41,5%)	−426,18 (44,4%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	−10,83 (66,6%)	−104,75 (55,1%)	−123,54 (55,6%)	−134,25 (51,3%)	−215,91 (56,2%)	−520,17 (54,2%)
q <sub>1</sub>	−0,932	−0,603	−0,578	−0,610	−1,421	−1,886
q <sub>2</sub>	−0,068	−0,397	−0,422	−0,390	−0,579	−1,114
<b>10–X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$ , <i>hb</i>
$\Delta E^{int}$	−36,45	−43,65	−35,52	−62,52	−135,11	−237,79
$\Delta E^{Pauli}$	108,75	90,80	44,58	158,72	210,77	263,75
$\Delta E^{disp}$	−4,36 ( 3,0%)	−4,74 ( 3,5%)	−4,08 ( 5,1%)	−4,37 ( 2,0%)	−6,34 ( 1,8%)	−6,06 ( 1,2%)
$\Delta E^{ele}$	−71,39 (49,2%)	−62,00 (46,1%)	−36,18 (45,2%)	−108,21 (48,9%)	−160,25 (46,3%)	−221,82 (44,2%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	−69,45 (47,8%)	−67,71 (50,4%)	−39,83 (49,7%)	−108,67 (49,1%)	−179,28 (51,8%)	−273,66 (54,6%)
q <sub>1</sub>	−0,760	−0,729	−0,780	−0,685	−1,561	−2,261
q <sub>2</sub>	−0,240	−0,271	−0,220	−0,315	−0,439	−0,739
<b>11–X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	
$\Delta E^{int}$	−50,30	−59,72	−71,94	−74,77	−160,43	
$\Delta E^{Pauli}$	152,90	147,97	169,07	201,34	258,67	
$\Delta E^{disp}$	−4,93 ( 2,4%)	−5,95 ( 2,9%)	−4,84 ( 2,0%)	−5,41 ( 2,0%)	−7,58 ( 1,8%)	
$\Delta E^{ele}$	−96,72 (47,6%)	−93,04 (44,8%)	−108,61 (45,1%)	−131,03 (47,5%)	−185,82 (44,3%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	−101,54 (50,0%)	−108,70 (52,3%)	−127,56 (52,9%)	−139,66 (50,6%)	−225,70 (53,9%)	
q <sub>1</sub>	−0,670	−0,612	−0,588	−0,609	−1,444	
q <sub>2</sub>	−0,330	−0,388	−0,412	−0,391	−0,556	



Tabela 8: Tipo da interação Nc–X estabelecida (N = **1–5**), seus termos energéticos da análise ETS-NOCV (kcal mol<sup>–1</sup>) e porcentagens das interações estabilizantes em parênteses. Cargas de Hirschfeld para dos fragmentos f1 (ânion) e f2 (ciclofano).  $\sigma$  denota a formação de interação do tipo  $\sigma$  e *hb* ligação de hidrogênio.

X	BF <sub>4</sub> <sup>–</sup>	Br <sup>–</sup>	Cl <sup>–</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3–</sup>
<b>1C-X</b>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>		<i>hb</i>	
$\Delta E^{int}$	–23,31	–28,66	–31,63		–74,45	
$\Delta E^{Pauli}$	16,16	23,25	24,86		49,51	
$\Delta E^{disp}$	–5,42 (13,7%)	–5,72 (11,0%)	–4,84 ( 8,6%)		–10,38 ( 8,4%)	
$\Delta E^{ele}$	–20,26 (51,3%)	–25,87 (49,8%)	–27,88 (49,4%)		–55,07 (44,4%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–13,78 (34,9%)	–20,33 (39,2%)	–23,77 (42,1%)		–58,51 (47,2%)	
<b>q<sub>1</sub></b>	–0,930	–0,908	–0,879		–1,745	
<b>q<sub>2</sub></b>	–0,070	–0,092	–0,121		–0,255	
<b>2C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$ , <i>hb</i>	$\sigma$	$\sigma$
$\Delta E^{int}$	–13,72	–25,26	–31,44	–21,42	–125,76	–244,77
$\Delta E^{Pauli}$	11,43	45,60	69,99	32,76	367,74	475,48
$\Delta E^{disp}$	–3,45 (13,7%)	–4,48 ( 6,3%)	–3,69 ( 3,6%)	–4,11 ( 7,6%)	–6,84 ( 1,4%)	–6,81 ( 0,9%)
$\Delta E^{ele}$	–11,64 (46,3%)	–31,58 (44,6%)	–44,28 (43,7%)	–23,47 (43,3%)	–205,68 (41,7%)	–282,60 (39,2%)
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–10,06 (40,0%)	–34,79 (49,1%)	–53,45 (52,7%)	–26,61 (49,1%)	–280,96 (56,9%)	–430,84 (59,8%)
<b>q<sub>1</sub></b>	–0,944	–0,752	–0,684	–0,798	–1,337	–2,044
<b>q<sub>2</sub></b>	–0,056	–0,248	–0,317	–0,202	–0,663	–0,956
<b>3C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	
$\Delta E^{int}$	–16,43	–39,25	–46,45	–44,03	–130,16	
$\Delta E^{Pauli}$	39,40	129,25	166,46	209,80	360,50	
$\Delta E^{disp}$	–4,29 ( 7,7%)	–5,83 ( 3,5%)	–4,92 ( 2,3%)	–5,40 ( 2,1%)	–7,26 ( 1,5%)	
$\Delta E^{ele}$	–24,83 (44,5%)	–77,18 (45,8%)	–97,87 (46,0%)	–122,52 (48,3%)	–222,45 (45,3%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–26,72 (47,9%)	–85,48 (50,7%)	–110,13 (51,7%)	–125,91 (49,6%)	–260,94 (53,2%)	
<b>q<sub>1</sub></b>	–0,829	–0,554	–0,513	–0,535	–1,286	
<b>q<sub>2</sub></b>	–0,171	–0,446	–0,487	–0,465	–0,714	
<b>4C-X</b>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	
$\Delta E^{int}$	–21,49	–25,93	–28,87	–23,74	–66,69	
$\Delta E^{Pauli}$	15,30	21,06	23,17	16,47	49,13	
$\Delta E^{disp}$	–3,44 ( 9,4%)	–3,98 ( 8,5%)	–3,45 ( 6,6%)	–4,96 (12,3%)	–6,68 ( 5,8%)	
$\Delta E^{ele}$	–21,42 (58,2%)	–26,58 (56,6%)	–28,82 (55,4%)	–22,07 (54,9%)	–57,42 (49,6%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–11,93 (32,4%)	–16,43 (35,0%)	–19,78 (38,0%)	–13,18 (32,8%)	–51,72 (44,7%)	
<b>q<sub>1</sub></b>	–0,929	–0,914	–0,886	–0,925	–1,721	
<b>q<sub>2</sub></b>	–0,072	–0,087	–0,114	–0,075	–0,280	
<b>5C-X</b>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	<i>hb</i>	
$\Delta E^{int}$	–21,44	–27,47	–29,95	–24,90	–73,89	
$\Delta E^{Pauli}$	14,84	22,06	21,79	20,37	52,02	
$\Delta E^{disp}$	–5,66 (15,6%)	–6,65 (13,4%)	–5,69 (11,0%)	–5,54 (12,2%)	–10,76 ( 8,5%)	
$\Delta E^{ele}$	–17,65 (48,6%)	–24,86 (50,2%)	–24,96 (48,2%)	–22,05 (48,7%)	–55,01 (43,7%)	
$\Delta E^{orb}_{tot}$	–12,97 (35,7%)	–18,02 (36,4%)	–21,09 (40,8%)	–17,69 (39,1%)	–60,14 (47,8%)	
<b>q<sub>1</sub></b>	–0,937	–0,927	–0,900	–0,912	–1,738	
<b>q<sub>2</sub></b>	–0,064	–0,074	–0,100	–0,089	–0,262	

Tabela 9: Tipo da interação Nc–X estabelecida (N = **6–11**), seus termos energéticos da análise ETS-NOCV ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e porcentagens das interações estabilizantes em parênteses. Cargas de Hirschfeld para dos fragmentos f1 (ânion) e f2 (ciclofano).  $\sigma$  denota a formação de interação do tipo  $\sigma$  e  $hb$  ligação de hidrogênio.

X	$\text{BF}_4^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>6C-X</b>	<i>hb</i>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma, hb$	$\sigma, hb$
$\Delta E^{\text{int}}$	-26,30	-39,02	-51,54	-54,63	-132,85	-371,69
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	18,79	88,99	123,84	160,28	222,46	502,36
$\Delta E^{\text{disp}}$	-5,50 (12,2%)	-5,15 ( 4,0%)	-4,28 ( 2,4%)	-4,84 ( 2,3%)	-7,65 ( 2,2%)	-11,29 ( 1,3%)
$\Delta E^{\text{ele}}$	-23,92 (53,0%)	-61,95 (48,4%)	-84,44 (48,1%)	-109,18 (50,8%)	-170,96 (48,1%)	-428,82 (49,1%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-15,67 (34,8%)	-60,91 (47,6%)	-86,65 (49,4%)	-100,88 (46,9%)	-176,70 (49,7%)	-433,93 (49,6%)
$q_1$	-0,922	-0,731	-0,673	-0,675	-1,528	-2,044
$q_2$	-0,077	-0,269	-0,328	-0,325	-0,472	-0,956
<b>7C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma, hb$
$\Delta E^{\text{int}}$	-21,96	-41,97	-54,13	-56,81	-139,54	-365,60
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	55,55	99,28	131,23	169,26	235,70	433,14
$\Delta E^{\text{disp}}$	-4,53 ( 5,8%)	-5,37 ( 3,8%)	-4,43 ( 2,4%)	-4,71 ( 2,1%)	-8,04 ( 2,1%)	-9,60 ( 1,2%)
$\Delta E^{\text{ele}}$	-38,32 (49,4%)	-65,91 (46,7%)	-86,64 (46,7%)	-111,89 (49,5%)	-177,26 (47,2%)	-358,60 (44,9%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-34,66 (44,7%)	-69,97 (49,5%)	-94,30 (50,9%)	-109,46 (48,4%)	-189,93 (50,6%)	-430,52 (53,9%)
$q_1$	-0,824	-0,697	-0,647	-0,657	-1,495	-2,082
$q_2$	-0,176	-0,303	-0,354	-0,343	-0,505	-0,919
<b>8C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	
$\Delta E^{\text{int}}$	-52,59	-21,54	-25,44	-80,28	-168,61	
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	146,44	41,7	49,39	203,09	256,33	
$\Delta E^{\text{disp}}$	-5,43 ( 2,7%)	-6,94 (11,0%)	-6,06 ( 8,1%)	-6,27 ( 2,2%)	-9,13 ( 2,1%)	
$\Delta E^{\text{ele}}$	-95,47 (48,0%)	-25,72 (40,7%)	-30,40 (40,6%)	-136,53 (48,2%)	-188,12 (44,3%)	
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-98,14 (49,3%)	-30,58 (48,4%)	-38,37 (51,3%)	-140,57 (49,6%)	-227,69 (53,6%)	
$q_1$	-0,673	-0,819	-0,778	-0,600	-1,411	
$q_2$	-0,327	-0,181	-0,222	-0,400	-0,589	
<b>9C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	
$\Delta E^{\text{int}}$	-49,65	-62,15	-73,75	-77,40	-178,92	
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	150,74	146,39	166,66	201,99	377,91	
$\Delta E^{\text{disp}}$	-5,38 ( 2,7%)	-5,59 ( 2,7%)	-4,51 ( 1,9%)	-5,23 ( 1,9%)	-12,36 ( 2,2%)	
$\Delta E^{\text{ele}}$	-93,34 (46,6%)	-90,83 (43,6%)	-105,46 (43,9%)	-133,36 (47,7%)	-249,38 (44,8%)	
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-101,66 (50,7%)	-112,12 (53,8%)	-130,43 (54,3%)	-140,80 (50,4%)	-295,10 (53,0%)	
$q_1$	-0,653	-0,582	-0,562	-0,595	-1,210	
$q_2$	-0,348	-0,418	-0,439	-0,404	-0,790	
<b>10C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
$\Delta E^{\text{int}}$	-51,18	-60,72	-73,98	-77,41	-137,63	-399,20
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	117,23	109,97	133,89	170,30	312,72	533,96
$\Delta E^{\text{disp}}$	-4,09 ( 2,4%)	-4,92 ( 2,9%)	-4,02 ( 1,9%)	-4,85 ( 2,0%)	-9,21 ( 2,0%)	-9,67 ( 1,0%)
$\Delta E^{\text{ele}}$	-85,32 (50,7%)	-81,61 (47,8%)	-100,07 (48,1%)	-125,07 (50,5%)	-195,19 (43,3%)	-446,35 (47,8%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-79,00 (46,9%)	-84,16 (49,3%)	-103,78 (49,9%)	-117,78 (47,5%)	-245,96 (54,6%)	-477,14 (51,1%)
$q_1$	-0,741	-0,697	-0,665	-0,678	-1,252	-2,025
$q_2$	-0,259	-0,303	-0,335	-0,322	-0,749	-0,975
<b>11C-X</b>	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
$\Delta E^{\text{int}}$	-70,14	-71,84	-84,12	-89,61	-179,61	-398,09
$\Delta E^{\text{Pauli}}$	172,88	151,99	172,40	214,61	263,76	581,73
$\Delta E^{\text{disp}}$	-5,26 ( 2,2%)	-6,04 ( 2,7%)	-4,90 ( 1,9%)	-6,06 ( 2,0%)	-8,57 ( 1,9%)	-12,32 ( 1,3%)
$\Delta E^{\text{ele}}$	-117,70 (48,4%)	-102,72 (45,9%)	-118,23 (46,1%)	-146,61 (48,2%)	-198,47 (44,8%)	-448,15 (45,7%)
$\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$	-120,06 (49,4%)	-115,08 (51,4%)	-133,39 (52,0%)	-151,55 (49,8%)	-236,33 (53,3%)	-519,35 (53,0%)
$q_1$	-0,642	-0,597	-0,577	-0,593	-1,425	-1,893
$q_2$	-0,358	-0,402	-0,423	-0,407	-0,576	-1,107

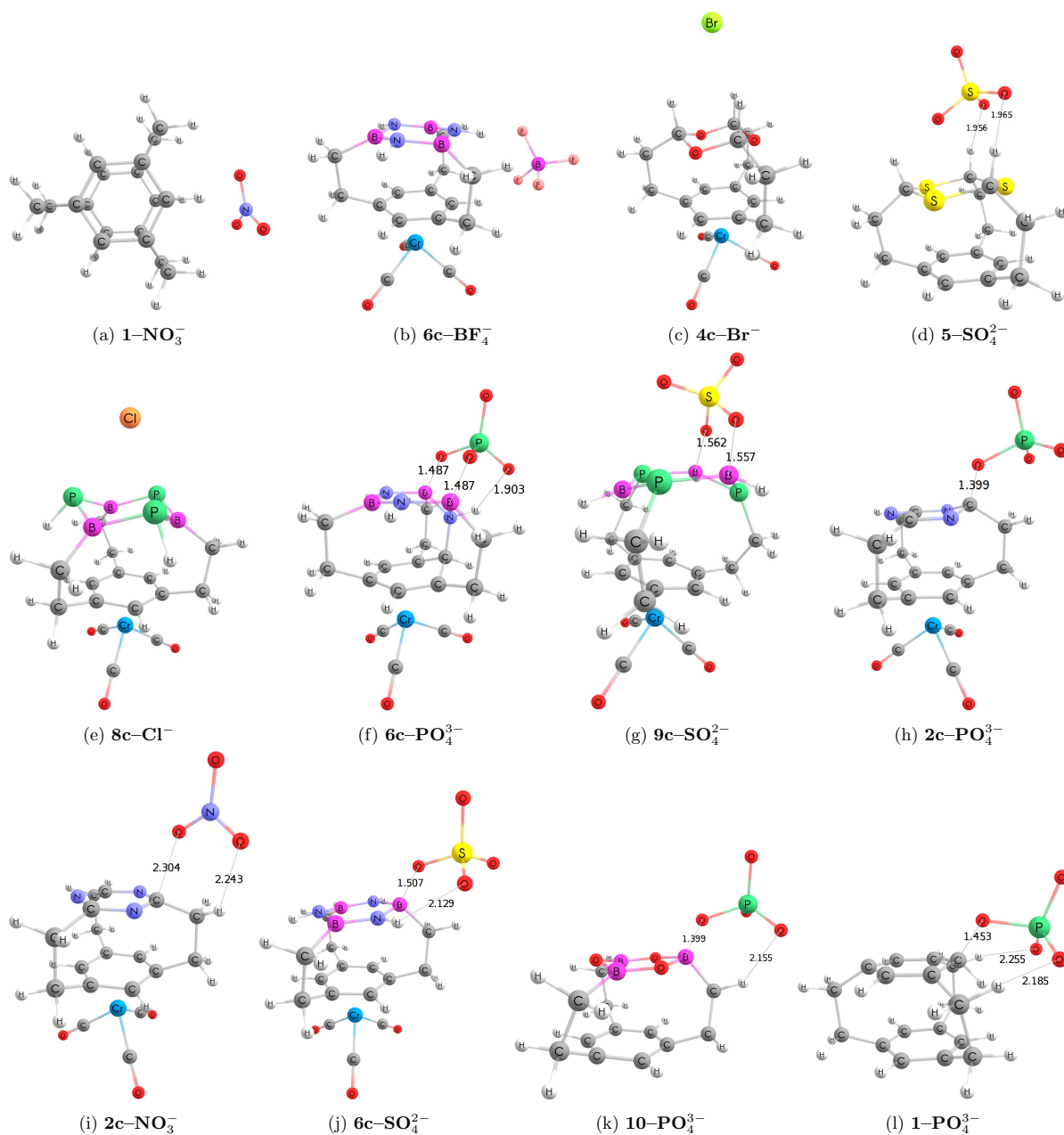


Figura 20: Estruturas otimizadas para alguns dos sistemas propostos entre ânions e ligantes ou complexos de ciclofanos.

Tabela 10: Índices de ligação de Wiberg e distâncias entre os átomos que estabelecem interações do tipo  $\sigma$ . Valores com índices <sup>2</sup> e <sup>3</sup> correspondem a quantidade de complexos  $\sigma$  equivalentes realizados.

	2		3		6		7	
	Índice Wiberg	d A-X, Å	Índice Wiberg	d A-X, Å	Índice Wiberg	d A-X, Å	Índice Wiberg	d A-X, Å
<b>N-BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,018	2,748 (C-F)						
<b>N-Br<sup>-</sup></b>	0,203	2,838 (C-Br)	0,550	2,536 (P-Br)	0,553	2,421 (B-Br)	0,633	2,331 (B-Br)
<b>N-Cl<sup>-</sup></b>	0,265	2,547 (C-Cl)	0,608	2,293 (P-Cl)	0,715	2,070 (B-Cl)	0,747	2,037 (B-Cl)
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,094	2,495 (C-O)	0,469	1,910 (P-O)	0,568	1,645 (B-O)	0,582	1,618 (B-O)
<b>N-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,820	1,494 (C-O)	0,679	1,704 (P-O)	0,706	1,517 (B-O)	0,718	1,497 (B-O)
<b>N-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,984	1,398 (C-O)	0,821	1,621 (P-O)	0,816	1,455 (B-O)		
<b>Nc-BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,024	2,676 (C-F)	0,124	2,376 (P-F)			0,260	1,935 (B-F)
<b>Nc-Br<sup>-</sup></b>	0,299	2,666 (C-Br)	0,604	2,480 (P-Br)	0,651	2,315 (B-Br)	0,713	2,254 (B-Br)
<b>Nc-Cl<sup>-</sup></b>	0,393	2,352 (C-Cl)	0,651	2,254 (P-Cl)	0,754	2,035 (B-Cl)	0,788	2,001 (B-Cl)
<b>Nc-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,163	2,304 (C-O)	0,504	1,872 (P-O)	0,587	1,622 (B-O)	0,605	1,596 (B-O)
<b>Nc-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,849	1,470 (C-O)	0,702	1,690 (P-O)	0,721	1,507 (B-O)	0,739	1,485 (B-O)
<b>Nc-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,977	1,399 (C-O)			0,755	1,487 (B-O) <sup>2</sup>	1,110	1,331 (B-O)
	8		9		10		11	
<b>N-BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,467	1,610 (B-F)	0,009	1,266 (B-F) <sup>3</sup>	0,444	1,635 (B-F)	0,513	1,558 (B-F)
<b>N-Br<sup>-</sup></b>			0,879	2,129 (B-Br)	0,750	2,255 (B-Br)	0,899	2,114 (B-Br)
<b>N-Cl<sup>-</sup></b>			0,895	1,928 (B-Cl)	0,556	2,425 (B-Cl)	0,919	1,915 (B-Cl)
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,658	1,544 (B-O)	0,667	1,542 (B-O)	0,620	1,576 (B-O)	0,669	1,535 (B-O)
<b>N-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,781	1,445 (B-O)	0,788	1,450 (B-O)	0,763	1,466 (B-O)	0,809	1,427 (B-O)
<b>N-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>			0,652	1,544 (B-O) <sup>3</sup>	0,895	1,399 (B-O)		
<b>Nc-BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,494	1,578 (B-F)	0,510	1,567 (B-F)	0,479	1,599 (B-F)	0,561	1,512 (B-F)
<b>Nc-Br<sup>-</sup></b>			0,898	2,112 (B-Br)	0,796	2,170 (B-Br)	0,915	2,099 (B-Br)
<b>Nc-Cl<sup>-</sup></b>			0,911	1,915 (B-Cl)	0,844	1,951 (B-Cl)	0,933	1,904 (B-Cl)
<b>Nc-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,667	1,536 (B-O)	0,678	1,533 (B-O)	0,642	1,555 (B-O)	0,693	1,509 (B-O)
<b>Nc-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,793	1,439 (B-O)	0,644	1,560 (B-O) <sup>2</sup>	0,614	1,578 (B-O) <sup>2</sup>	0,829	1,418 (B-O)
<b>Nc-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>					0,805	1,437 (B-O) <sup>2</sup>	0,809	1,433 (B-O) <sup>2</sup>

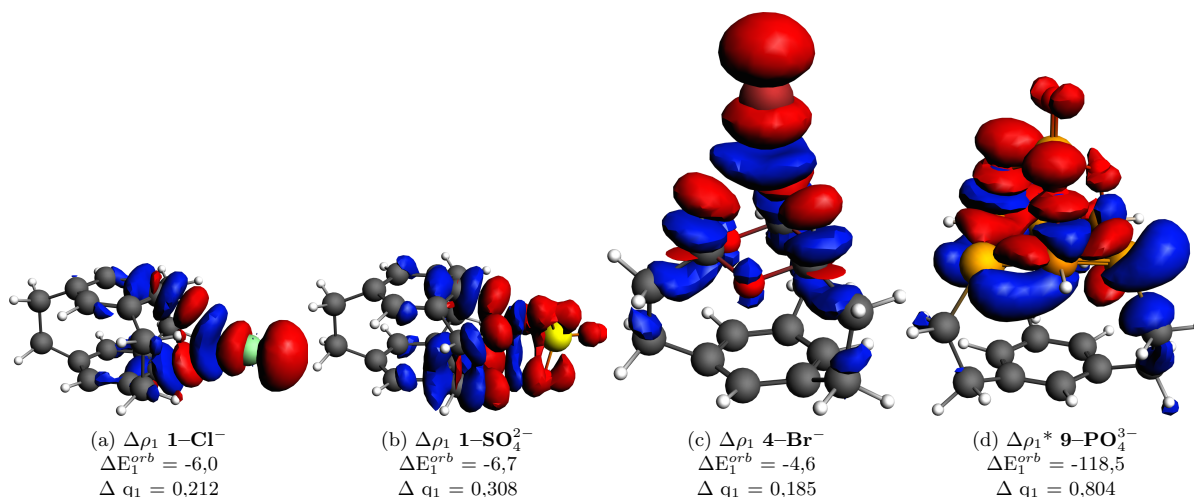


Figura 21: Canais de deformação de densidade,  $\Delta\rho_i$ , seus respectivos  $\Delta E_i^{orb}$  em kcal mol<sup>-1</sup>, e carga transferida,  $\Delta q_i$ , em a.u., entre os fragmentos (ânions e ciclofanos). As áreas vermelhas e azuis denotam regiões com decréscimo e acréscimo de densidade eletrônica, respectivamente. O valor de contorno é 0,0003, e em \* 0,008.